MAR 20 191

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND 408, HEFT 1.

Ausgegeben am 18. Februar 1915.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1915.

Alleinige Inseraten- und Beilagen-Annahme durch Richard Rief, Verlagshandlung in Leipzig.

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem:
Willstätter, Richard, Untersuchungen über die Anthocyane:
II. Willstätter, Richard und Thomas J. Nolan, Über den Farbstoff der Rose 1
III. Willstätter, Richard und Heinrich Mallison, Über den Farbstoff der Preiselbeere 15
IV. Willstätter, Richard und Elmer K. Bolton, Über den Farbstoff der Scharlachpelargonie 42
V. Willstätter, Richard und Walter Mieg, Über ein Anthocyan des Rittersporns 61
VI. Willstätter, Richard und Ernst H. Zollinger, Über die Farbstoffe der Weintraube und der Heidelbeere 83
VII. Willstätter, Richard und Karl Martin, Über den Farbstoff der Althaea rosea 110
VIII. Willstätter, Richard und Walter Mieg, Über den Farbstoff der wilden Malve 122
IX. Willstätter, Richard und Thomas J. Nolan, Über den Farbstoff der Päonie 136
X. Willstätter, Richard u. Heinrich Mallison, Über Variationen der Blütenfarben 147

Beiträge für die Annalen können an jeden der auf dem Titel genannten Herausgeber eingesandt werden; die geschäftliche Redaktion wird von Prof. J. Thiele in Straßburg i. E. besorgt.

50 Sonderabzüge werden den Autoren umsonst geliefert, eine größere Zahl auf Wunsch und gegen Berechnung. Die Adresse für Zusendung der Korrekturen und Sonderabzüge ist auf dem Manuskripte zu vermerken.

Es wird gebeten, die Analysen schon auf den Manuskripten in der bei den Annalen üblichen Weise anzuordnen, da die spätere Umordnung leicht Veranlassung zu Druckfehlern gibt.

Die Herren Mitarbeiter werden um möglichst knappe Fassung auch der ausführlichen Abhandlungen gebeten, um ein ungerechtfertigtes Anschwellen der Annalen zu verhindern. Nur hierdurch ließe sich vermeiden, daß Verhandlungen mit den Autoren behufs Kürzung das Erscheinen von Abhandlungen verzögern.

Unsere Leser werden höflichst gebeten, uns die Adresse von Freunden und Bekannten zu nennen, denen die Zusendung eines Probeheftes von „Liebigs Annalen der Chemie“ erwünscht ist.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung
Leipzig, Rossstr. 6.

Bestellungen auf die Annalen der Chemie werden von allen Buchhandlungen prompt ausgeführt. Der Abonnementspreis beträgt 24 Mark für vier Bände à 3 Hefte mit Register, die in zwanglosen Ausgabeterminen erscheinen.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **408.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1915.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 408. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem:

Willstätter, Richard, Untersuchungen über die Anthocyane:

II. Derselbe und Thomas J. Nolan, Über den Farbstoff der Rose 1

III. Derselbe und Heinrich Mallison, Über den Farbstoff der Preiselbeere 15

IV. Derselbe und Elmer K. Bolton, Über den Farbstoff der Scharlachpelargonie 42

V. Derselbe und Walter Mieg, Über ein Anthocyan des Rittersporns 61

VI. Derselbe und Ernst H. Zollinger, Über die Farbstoffe der Weintraube und der Heidelbeere . . 83

VII. Derselbe und Karl Martin, Über den Farbstoff der Althaea rosea 110

VIII. Derselbe und Walter Mieg, Über den Farbstoff der wilden Malve 122

IX. Derselbe und Thomas J. Nolan, Über den Farbstoff der Päonie 136

X. Derselbe und Heinrich Mallison, Über Variationen der Blütenfarben 147

Digitized by Google

Seite

Zweites und Drittes Heft.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.

Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.

Abh. CXVII. Über Isomerien in der Thujamenthonreihe 163

Abh. CXVIII. Abwandlungsprodukte aus Methylheptanon und verwandten Verbindungen 183

Abh. CXIX. Über die Abwandlung von Trimethyläthylen in Trimethylcyclopentenon 202

Mitteilungen aus den chemischen Instituten der Universitäten Greifswald und Marburg:

v. Auwers, K., Spektrochemische Untersuchungen . . 212

I. Zur Spektrochemie der Benzolderivate 214

II. Zur Spektrochemie der heterocyclischen Verbindungen 255

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg:

I. Zincke, Th. und Fr. Krollpfeiffer, Über Dinitronaphthylpyridiniumchlorid und Umwandlungsprodukte 285

II. Dieselben, Über Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid und Umwandlungsprodukte 314

Sachregister 341

Formelregister 351

Autorenregister 378

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

408. Band.

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.

Untersuchungen über die Anthocyane;

von *Richard Willstätter*[1]).

II. Über den Farbstoff der Rose;

von *Richard Willstätter* und *Thomas J. Nolan*

(Eingelaufen am 5. November 1914.)

Einleitung.

Es ist vor vielen Jahren versucht worden, das Anthocyan der Rose ebenso wie andere Farbstoffe der Blüten und Früchte als Bleisalz zu isolieren[2]), aber diese Methode hat nicht zum Ziel geführt, da die Fällbarkeit durch Bleiacetat nicht genügend spezifisch ist, um die Trennung von den farblosen Begleitstoffen zu ermöglichen. Nachdem die erste Arbeit[3]) dieser Reihe, die den Farbstoff der Kornblume behandelte, die basischen Eigenschaften der Anthocyane kennen gelehrt hat, war für die Isolierung der verschiedenen Anthocyane die Anwendung ihrer gut krystallisierenden Oxoniumsalze angezeigt. Die Bildung der schönen Salze mit den

[1]) Die Abhandlungen II bis VI sind Mitte April, VII bis X Mitte August 1914 abgeschlossen worden.

[2]) H. Senier, Pharm. J. Trans. [3] 7, 650 (1878).

[3]) R. Willstätter und A. E. Everest, diese Annalen **401**, 189 (1913).

Digitized by Google

Säuren erklärt die mikroskopischen Beobachtungen, die H. Molisch[1]) in einer anregenden Abhandlung veröffentlicht hat und für welche eben die Rose ein gutes Beispiel bot. Die Blumenblätter der Rose enthalten nach der Beschreibung von Molisch in ihren Zellen gelöstes Anthocyan und daneben ballenförmige Ausscheidungen des Farbstoffs; beim Behandeln eines Blumenblattes mit Essigsäure und langsamem Eintrocknen unter dem Deckglase bilden sich zahlreiche rundliche Krystallaggregate. V. Grafe[2]) ist von Molischs Angaben zu Versuchen veranlaßt worden, den Farbstoff der Rosenblüte zu gewinnen, aber er fand, daß die große Menge von Gerbstoffen und Zuckern die Isolierung des Farbstoffs verhindere.

Für die Verarbeitung der Blüten von verschiedenen Pflanzen läßt sich nicht ein Schema angeben, sondern die Methode soll sich von Fall zu Fall nach der Art und Menge der Begleitstoffe richten. Um den Kornblumenfarbstoff in seiner ursprünglichen Form, nämlich als blaues Alkalisalz kennen zu lernen und ihn zu reinigen, ist ein Anreichern durch fraktionierte Fällung ausgeführt worden. Das Alkalisalz wurde dadurch so hochprozentig, daß man bei seiner Umwandlung in das Chlorid in wenigen Operationen zu den reinen Krystallen von Cyanin gelangte.

Die getrockneten Blüten der Rose (Rosa gallica) extrahiert man am besten mit einem sauren Mittel, mit methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure. Aus der Lösung wird das Farbsalz durch Äther in sehr unreinem Zustand gefällt, nämlich zusammen mit einer bedeutenden Menge von hochmolekularen kolloidalen Begleitstoffen. Für die Reinigung des Anthocyans fanden wir eine Methode, die auch in anderen Fällen nützlich zu sein verspricht, in einer Behandlung des Rohproduktes, durch welche die farblosen Begleitstoffe abgebaut werden, ohne

[1]) Bot. Ztg. **63**, 145 (1905).

[2]) Sitzungsber. Wiener Akad. d. Wiss. math.-naturw. Klasse **115**, 975, 981 (1906).

Digitized by Google

daß zugleich das Anthocyan einer Veränderung unterliegt. Wir lassen nämlich auf die sirupöse erste Fällung ein Gemisch von Holzgeist und Eisessig bei Gegenwart von Chlorwasserstoff einwirken; die unlöslichen Nebenprodukte gehen dabei allmählich in Lösung, während sich zugleich das Farbsalz in schöne Krystalle verwandelt.

Das Anthocyan der Rose hat sich als identisch erwiesen mit dem Cyanin der Kornblume. An diesem Beispiel bestätigt es sich also, daß manche Variationen der Blütenfarben nur durch die saure, neutrale oder alkalische Reaktion des Zellsaftes bedingt werden.[1]) Die weiße und die gelbe Rose enthalten fast kein Anthocyan, die rosafarbige wenig, die dunkelrote ist reich an einer Säureverbindung desselben Farbstoffs, welcher als Alkalisalz die Farbe der Kornblume bedingt. Durch die Isolierung aus der farbstoffreichen Rose sind das Cyanin und seine zuckerfreie Komponente, das Cyanidin, leicht zugängliche Verbindungen geworden; bei der Verarbeitung der Handelsware von Flores rosae gewinnen wir aus 1 kg an reinen Krystallen 7 g.

In der nachfolgenden Arbeit wird mitgeteilt, daß das Cyanidin in der Form eines anderen Glukosides den Farbstoff der Preiselbeere bildet, und es wird gezeigt, daß die von Willstätter und Everest vorgeschlagene Formel $C_{16}H_{13}O_7Cl$ des Cyanidinchlorides abzuändern ist in $C_{15}H_{11}O_6Cl$. In Übereinstimmung damit finden wir, daß sein Diglukosid, das Cyaninchlorid, für welches nach den ersten Analysen die Zusammensetzung $C_{28}H_{33}O_{17}Cl$ angenommen worden, der Formel entspricht: $C_{27}H_{31}O_{16}Cl$.

Über das Pflanzenmaterial.

Wir haben getrocknete Rosenblüten aus Südfrankreich verarbeitet, die uns in sehr guter Qualität von E. Merck in Darmstadt geliefert worden sind (Flores rosae gallicae rubrae).

[1]) Vergleiche R. Willstätter und A. E. Everest, diese Annalen **401**, 194 (1913).

Digitized by Google

Das Blütenmehl färbt sich beim Übergießen mit Methylalkohol violett an und quillt stark auf; es wird gut extrahiert und liefert einen anfangs violetten Extrakt, der beim Stehen fast farblos wird, indem auch das Pflanzenmaterial sich gleichzeitig entfärbt. Das Verhalten gegen Wasser ist ähnlich, die Filtration hier noch schwieriger; mit Äthylalkohol erfolgt die Entfärbung etwas langsamer. Sehr rasch tritt die Isomerisation ein beim Extrahieren mit einem Gemisch von Methylalkohol (4 Tle.) und Eisessig (1 Tl.).

Das geeignetste Lösungsmittel ist methylalkoholische Salzsäure mit einem Gehalt von etwa 2 Proz. Chlorwasserstoff, äthylalkoholische Salzsäure extrahiert den Farbstoff viel schwieriger. Das dunkelviolettrote methylalkoholische Filtrat zeigt beim Stehen eine eigentümliche Erscheinung, nämlich eine wesentliche Vertiefung der Farbe. Während wir die Farbe der rasch bereiteten Extrakte mit reinem Cyanin in salzsaurer methylalkoholischer Lösung gut vergleichen können, ist nach mehrtägigem Stehen die Nuance der dunkler gewordenen Flüssigkeit verändert, so daß sich eine kolorimetrische Bestimmung nicht mehr gut ausführen läßt.

In einem rasch bereiteten methylalkoholisch-salzsauren Auszug fanden wir, berechnet für 1 kg trockener Blüten, 20 g Cyaninchlorid, nach zwei Tagen war die Farbintensität annähernd die doppelte. Für die Gewinnung des Cyanins scheint es aber keinen Vorteil zu bieten, die Extrakte länger als einen Tag stehen zu lassen.

Die beschriebene Erscheinung beruht nicht auf dem Vorkommen des farblosen Isomeren, der Pseudobase des Cyanins, denn diese wird, wie besondere Versuche gezeigt haben, in chlorwasserstoffhaltiger methylalkoholischer Lösung mit großer Geschwindigkeit in Farbsalz verwandelt. Es handelt sich auch nicht um Oxydation einer Leukoverbindung, die Vertiefung der Farbe erfolgt nicht schneller beim Einleiten von Luft als in Stickstoffatmosphäre. Daher erscheint die Annahme nicht unmög-

Digitized by Google

lich, daß neben dem Cyanin ein noch unbekanntes Anthocyan vorkomme, dessen farblose isomere Form unter diesen Bedingungen langsamer in Farbsalz verwandelt würde. Bei weiteren Untersuchungen wird es vielleicht gelingen, einen zweiten Blütenfarbstoff der dunkelroten Rose zu isolieren. Die Gewinnung eines Produktes aus der Mutterlauge von Cyanin wird freilich dadurch erschwert, daß nach der Abscheidung einer reichlichen Ausbeute von Anthocyan der Rest durch die farblosen Beimischungen stark verdünnt wird.

Gewinnung von Cyanin.

1 kg der gemahlenen Rosenblüten wird in eine Stöpselflasche eingetragen, die mit 3 Liter 2prozentiger methylalkoholischer Salzsäure beschickt ist. Das Mehl quillt stark auf und bildet in 10 Minuten mit der ganzen Flüssigkeit eine gelatinöse Masse. Es ist notwendig, über Nacht stehen zu lassen; dann ist aus der noch immer voluminösen Masse zwar nur eine geringe Flüssigkeitsschicht ausgeschieden, aber die Filtration ist jetzt leicht ausführbar. Sie soll rasch erfolgen, so daß nicht viel Feuchtigkeit angezogen wird; aus diesem Grund war es unzweckmäßig, in einer Porzellanschale das Blütenpulver mit dem Lösungsmittel anzurühren. Die Filtration wird auf der Nutsche an der Pumpe vorgenommen; sie geht nach dem 16stündigen Stehen so rasch vonstatten, daß in einer Viertelstunde 1600 ccm Filtrat abfließen. Die Pflanzensubstanz ist nur teilweise extrahiert, sie hält nicht allein noch viel von der Flüssigkeit zurück, sie ist auch noch intensiv rot gefärbt. Nun wird mit 500 ccm 1prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure nachgewaschen, indem man das Lösungsmittel einsaugt und etwa 5 Minuten in der Masse stehen läßt; diese Behandlung wird eine Anzahl von Malen mit je 500 ccm wiederholt. Bei diesem Nachextrahieren mit 2 Liter fließen 1900 ccm tiefrotes Filtrat ab, aber auch hiernach enthalten die Blüten noch eine nicht zu vernachlässigende

Digitized by Google

Menge Farbstoff. Das Ausziehen auf der Nutsche wird daher mit weiteren $1^1/_2$ Liter 1prozentiger methylalkoholischer Salzsäure zu Ende geführt.

Die vereinigten Filtrate, deren Volumen ungefähr 5 Liter beträgt, sind in zwei Filtrierstutzen mit der $2^1/_2$ fachen Menge Äther gefällt worden; der Niederschlag ist harzig, hygroskopisch und von sehr dunkler Farbe. Es ist unzweckmäßig, ihn zu troknen, man dekantiert nach einigem Stehen die Flüssigkeit, in welcher noch bis zu einem Fünftel des Farbstoffs zurückbleibt und verloren gegeben wird. Wegen der großen Menge von Begleitstoffen lohnt es sich nicht, eine vollständigere Fällung herbeizuführen.

Es gelang uns auf verschiedene Weise, aus der höchst unreinen Fällung die Krystalle des Cyaninchlorides zu isolieren. Die Begleitstoffe wirken als ein Lösungsmittel des in reinem Zustand sehr schwer löslichen Farbstoffsalzes, sie vermögen es in mehrere Lösungsmittel (Methylalkohol, Wasser) überzuführen, aus denen es sofort dadurch wieder ausgeschieden wird, daß die Beimischungen verdünnt werden und ihre lösende Wirkung vermindert wird. Dabei geht nie die ganze Menge auf einmal in Lösung, vielmehr löst sie sich allmählich, während zugleich Wiederabscheidung erfolgt. Am günstigsten ist aber nicht eine einfache Verdünnung, sondern eine Einwirkung auf die hochmolekularen, kolloiden Begleitstoffe (z. B. Gummi- und Schleimsubstanzen), wodurch diese hydrolytisch oder acetolytisch gespalten werden, ohne daß das Glukosid selbst leidet. Auf einem solchen Prinzip[1]) wird der Erfolg der unten beschriebenen 24stündigen Behandlung des Rohproduktes in chlorwasserstoffhaltiger methylalkoholischer Lösung mit Eisessig beruhen.

Wenn man z. B. die Fällung mit 200—400 ccm Methylalkohol erwärmt und stehen läßt, so erhält man einen krystallinischen Rückstand von ziemlich hohem Farbstoff-

[1]) Vergleiche die ähnlichen Erfahrungen bei der Gewinnung von Delphinin (Abh. V) und von Paeonin (Abh. IX.)

Digitized by Google

gehalt. Die Flüssigkeit ist aber zu schwierig filtrierbar und sie kann nicht verdünnt werden, ohne daß wieder Beimischungen ausfallen.

Ein viel zweckmäßigeres Verfahren führt in *einer* Operation von der noch sehr verdünnten Rohfällung zu einer guten Ausbeute der reinen Krystalle.

Die harzige Fällung aus 1 kg, ungetrocknet und noch etwas Äther und Chlorwasserstoff enthaltend, reiben wir in einem Becherglas mit 200 ccm Methylalkohol an. Dann fügen wir 140 ccm Eisessig hinzu, wobei sie sich in eine sirupöse, schon etwas metallglänzende Masse verwandelt. Nach 24stündigem Stehen im offenen Gefäß läßt sich die sehr viel Farbloses enthaltende, aber auch stark gefärbte Flüssigkeit von dem pulvrig gewordenen, dunkelbraunen Rückstand abfiltrieren. Derselbe ist mikrokrystallinisch; er entspricht in seiner Löslichkeit nicht dem amorphen Cyaninchlorid von Willstätter und Everest, das in absolutem Alkohol leicht gelöst werden kann, sondern er ist schon so schwer löslich in Alkohol wie die reinen Krystalle des Farbstoffs.

Wir fanden ein Verfahren, dieses Produkt trotz seiner Schwerlöslichkeit umzukrystallisieren. Es geschieht durch Auflösen in (700 ccm) siedendem Wasser und Versetzen mit demselben Volumen 3prozentiger äthylalkoholischer Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich Cyaninchlorid rein ab in prächtigen metallglänzenden Krystallen, die unter dem Mikroskop die charakteristische Rhombenform zeigen. Die Ausbeute an dem exsiccatortrockenen Präparat beträgt 6,5 g. Dazu kommt noch etwa $^1/_2$ g, das sich bei längerem Stehen im offenen Gefäß aus der wäßrig-äthylalkoholischen Mutterlauge abscheidet und ungefähr ein weiteres halbes Gramm fast reiner krystallisierter Abscheidung aus der methylalkoholisch-essigsauren Mutterlauge.

Analyse des Cyanins, $C_{27}H_{31}O_{16}Cl.2^1/_2H_2O$.

Bei der Identifizierung des Cyaninchlorides aus der Rose finden wir eine einzige Abweichung gegenüber der

Digitized by Google

Beschreibung von Willstätter und Everest. Das krystallisierte Farbsalz aus der Kornblume hatte im Exsiccator (oder im Acetonbad) 7 Proz., entsprechend 3 Mol. Krystallwasser verloren. Unsere Präparate hingegen, unter anderen Krystallisationsbedingungen erhalten, gaben wechselnde Trockenverluste, die sich zwischen 3 und 4 Proz. bewegten. Dasselbe war der Fall, als wir auf indirekte Weise (bei Präp. IV und V) ähnliche Krystallisationsverhältnisse herbeizuführen versuchten, wie sie sich von selbst beim Umkrystallisieren des leicht löslichen amorphen Präparates aus Kornblume geboten hatten.

Präp. I, aus heißem Wasser mit 2 Vol. 2prozentiger alkoholischer Salzsäure abgeschieden. Verlust im Exsiccator 3,13 Proz.

Präp. II, aus heißem Wasser mit 1 Vol. 3prozentiger alkoholischer Salzsäure abgeschieden. Verlust bei 50° 4,23 Proz.

Präp. III, ebenso abgeschieden. Verlust bei 50° 4,21 Proz.

Präp. IV, 0,5 g gelöst in 100 ccm warmem Wasser, versetzt mit 300 ccm 2,3prozentiger alkoholischer Salzsäure. Verlust im Exsiccator 3,21 Proz.

Präp. V, 0,2 g gelöst in 45 ccm heißem Wasser, abgekühlt und versetzt mit 135 ccm 2,3prozentiger alkoholischer Salzsäure. Verlust im Exsiccator 3,40 Proz.

Um zu bestätigen, daß die Abweichung im Wassergehalt nur auf den Verhältnissen bei der Krystallisation beruht, haben wir aus Kornblumen (gesammelt im Sommer 1913) genau nach den Angaben von Willstätter und Everest amorphes Cyaninchlorid bereitet und dasselbe umkrystallisiert. Das Präparat (I) enthielt in der Tat 7 Proz. Wasser, auf andere Weise indessen, nämlich nach unserem oben beschriebenen Verfahren umkrystallisiert (0,18 g in 14 ccm Wasser warm gelöst, mit 14 ccm 3prozentiger alkoholischer Salzsäure versetzt) verlor es (II) genau wie bei der Darstellung aus Rose nur 3 Proz. Wasser im Exsiccator.

H_2O Gefunden I 7,08 II 3,48

Es ist also eine Eigentümlichkeit des Cyaninchlorides, unter veränderten Bedingungen mit wechselndem

Digitized by Google

Wassergehalt zu krystallisieren; unsere Beobachtungen erwecken daher keinen Zweifel an der Identität der Farbstoffe aus Kornblume und Rose. Es gelang uns aber noch nicht, mit den Präparaten aus der Rose die Krystallisationsbedingungen von Willstätter und Everest genau genug zu treffen, da unser Rohprodukt, aus Methylalkohol-Eisessig krystallinisch abgeschieden, schon reiner und von Anfang an schwerer löslich in Alkohol ist als das amorphe Cyaninchlorid, das nach Willstätter und Everest aus einem unreinen Produkt durch fraktionierte Fällung mit Äther gewonnen worden war.

Die Analyse des Cyaninchlorides ist in der I. Abhandlung mit Präparaten ausgeführt worden, die nur bei 50° im Vakuum der Quecksilberpumpe getrocknet worden waren; sie haben im Mittel ergeben:

C	49,16
H	4,98
Cl	5,20 (kryst. Präp.), 6,35 (amorph. Präp.)

Wir haben mit einem ebenso getrockneten Präparat aus der Rose die Analyse wiederholt und dieselben Werte gefunden. Die so getrocknete Substanz ist aber nicht wasserfrei, wie früher angenommen worden war, sondern sie ist noch ein Hydrat, das wahrscheinlich $^3/_4$ Mol. Wasser enthält.

I. 0,1363 g gaben 0,2465 CO_2 und 0,0615 H_2O.
II. 0,1397 g „ 0,0286 AgCl (nach Carius).

Ber. für $C_{27}H_{31}O_{16}Cl.{}^3/_4H_2O$.	Gef.
C 49,08	49,30
H 4,96	5,05
Cl 5,37	5.08

Durch Erhitzen auf 105° im Hochvakuum erzielen wir nun einen weiteren Gewichtsverlust von 2 Proz., wobei die Farbe des Pulvers tiefer wird.

I. 0,3370 g, getrocknet bei 50°, verloren bei 105° 0,0071 H_2O.
II. 0,3461 g, „ „ „ , „ „ „ 0,0075 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{31}O_{16}Cl.{}^3/_4H_2O$.	Gef. I	Gef. II
$^3/_4H_2O$	2,05	2,11	2,17

Digitized by Google

Der gesamte Trockenverlust vom lufttrocknen Zustand an entsprach $2^1/_2$ Mol. Wasser.

I. 0,3518 g (lufttrocken) verloren bei 105° 0,0219 g.
II. 0,3614 g „ „ „ „ 0,0228 g.

	Ber. für $C_{27}H_{31}O_{16}Cl.2^1/_2H_2O$.	Gef. I	Gef. II
$2^1/_2H_2O$	6,51	6,23	6,31

Nach der Trocknung bei 105° stimmte die Analyse scharf für die geänderte Formel des Cyanins: $C_{15}H_{11}O_6Cl + 2C_6H_{12}O_6 - 2H_2O = \mathbf{C_{27}H_{31}O_{16}Cl}$.

I. 0,1389 g gaben 0,2542 CO_2 und 0,0644 H_2O.
II. 0,1435 g „ 0,2639 CO_2 „ 0,0643 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{31}O_{16}Cl$	Gef. I	Gef. II
C	50,10	49,92	50,15
H	4,83	5,19	5,01

Vergleich von Cyanin aus der Rose und Kornblume.

Spezifisches Drehungsvermögen. Da das Cyanin schwächer dreht als andere Anthocyane, welche in den folgenden Mitteilungen beschrieben werden, so war der Drehungswinkel bei derjenigen Konzentration, die wir monochromatisch durchleuchten konnten, für die genaue Ermittlung des Drehungsvermögens nicht ausreichend. Wir haben daher das Drehungsvermögen in weißem Lichte (1000 Kerzen-$^1/_2$ Watt-Osramlampe) bestimmt, um die Anthocyane der Rose und Kornblume zu vergleichen.

Cyaninchlorid aus Rose.

I. Darstellung. 0,1030 g (wasserfrei) in 20 ccm 0,05prozentiger Salzsäure; $l = 0{,}5$, $\alpha = -0{,}64°$; $[\alpha] = -249°$.

II. Darstellung. 0,1106 g (wasserfrei) in 20 ccm; $l = 0{,}5$, $\alpha = -0{,}738°$; $[\alpha] = -267°$.

Cyaninchlorid aus Kornblume.

I. Darstellung (einmal umkrystallisiert). 0,0920 g (wasserfrei) in 20 ccm 0,05prozentiger Salzsäure; $l = 0{,}5$, $\alpha = -0{,}518°$; $[\alpha] = -225°$.

II. Darstellung (wiederholt umkrystallisiert). 0,1063 g (wasserfrei) in 20 ccm; $l = 0{,}5$, $\alpha = -0{,}668°$; $[\alpha] = -251°$.

Die Präparate verschiedener Herkunft zeigen ge-

Digitized by Google

nügende Übereinstimmung; der wahrscheinliche Wert des spezifischen Drehungsvermögens ist etwa -258° ($\pm 10^{\circ}$).

Das Absorptionsspektrum des Cyaninchlorides aus der Rose entsprach den Angaben von Willstätter und Everest.

0,0148 g Chlorid (lufttrocken) in 50 ccm 7prozentiger Schwefelsäure.

Schicht 2,5 mm: 549.540 – 468.462.

Zur Beschreibung. Wir finden mit dem neuen Präparate die Angaben der ersten Abhandlung bestätigt und haben ihnen nur wenig zur Ergänzung hinzuzufügen.

Die Löslichkeit in verdünnten Salzsäuren wurde mit dem umkrystallisierten Cyaninchlorid aus beiden Pflanzen verglichen; in 100 ccm 1prozentiger Salzsäure lösten sich bei 20° 0,015 g lufttrocknes Chlorid aus Rose, 0,015 g aus Kornblume; in 100 ccm 1,5prozentiger Salzsäure waren bei 20° 0,0053 g Cyaninchlorid aus Rose löslich, 0,0055 g aus Kornblume. In Wasser ist das krystallisierte Chlorid in der Kälte fast unlöslich, bei 90° löst es sich aber sehr leicht und wird durch das gleiche Volumen 3prozentiger alkoholischer Salzsäure beinahe vollständig abgeschieden als goldglänzendes Aggregat von Täfelchen.

In 7prozentiger Schwefelsäure sind die Krystalle ziemlich leicht löslich, immerhin krystallisiert das Sulfat beim Stehen z. B. aus der Lösung von 0,01 g in 30 ccm in prächtigen dunkelroten dünnen Nadeln aus.

Um die Löslichkeit des Cyaninchlorides in Alkohol zu bestimmen, wurden 0,1 g in 5,5 ccm Wasser heiß gelöst, mit einer Spur Salzsäure versetzt und nach raschem Kühlen in 55 ccm Aceton unter starkem Rühren eingetragen; das sehr fein ausgefällte dunkelrote Pulver diente lufttrocken für den Versuch. In 100 ccm absolutem Alkohol waren bei 19° löslich 0,053 g Cyaninchlorid aus Rose, 0,059 g aus Kornblume. Amorphes Cyaninchlorid in etwas weniger reinem Zustand ist beträchtlich leichter in Alkohol löslich.

Digitized by Google

Das Pikrat des Cyanins ist in Wasser recht leicht löslich und bildet sich schwierig. Cyaninchlorid, in wenig Alkohol suspendiert, wird mit gesättigter wäßriger Pikrinsäure versetzt; es geht in Lösung und beim Stehen während mehrerer Tage erfüllt sich die Flüssigkeit von oben herab mit Flocken, die aus verfilzten feinen Nadeln von roter Farbe bestehen. In verdünnter wäßriger Lösung isomerisiert sich das Pikrat leicht, vollständig beim Erwärmen. In Alkohol ist es ohne Veränderung beträchtlich löslich.

Cyanidinchlorid, $C_{15}H_{11}O_6Cl$.

Um die Identität der Anthocyane aus Rose und Kornblume zu erhärten, haben wir die Hydrolyse unseres Präparates quantitativ ausgeführt und das gewonnene Cyanidin analysiert.

0,2722 g (bei 50° getrocknet) gaben 0,1420 Cyanidinchlorid (exsiccatortrocken) und 0,1245 g Glukose (100 ccm, $l = 4$, $\alpha = 0{,}264°$).

	Ber. für $C_{27}H_{31}O_{16}Cl.{}^3/_4H_2O$	Gef.
Cyanidinchlorid	51,6	52,1
2 Glukose	45,6	45,7

Wir finden bestätigt, was Willstätter und Mallison zuerst beim Cyanidin aus Idaein ermittelt hatten, nämlich daß Cyanidinchlorid, im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 50° getrocknet, noch 1 Mol. Wasser enthält und daß es dieses bei 100° abgibt. In wasserfreiem Zustand war das Chlorid entsprechend der Formel $C_{15}H_{11}O_6Cl$ zusammengesetzt.

I. 0,1536 g (bei 50° getr.) gaben 0,2988 CO_2 u. 0,0558 H_2O.
II. 0,1133 g gaben 0,0472 AgCl (nach Carius).
III. 0,2216 g verloren im Hochvakuum bei 105° 0,0113.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$	Gef.		
		I	II	III
C	52,86	53,06	—	—
H	3,76	4,06	—	—
Cl	10,15	—	10,31	—
H_2O	5,29	—	—	5,10

Digitized by Google

0,1403 g (bei 105° getr.) gaben 0,2869 CO_2 und 0,0458 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl$	Gef.
C	55,81	55,77
H	3,44	3,65

Das Cyanidinsalz war in allen Merkmalen mit dem Präparate von Willstätter und Everest übereinstimmend. Es ließ sich am besten umkrystallisieren durch Auflösen in heißem Alkohol und Vermischen mit dem gleichen Volumen 7prozentiger Salzsäure; dann krystallisierte es fast vollständig aus in Nadeln, die viel kürzer sind als bei der Abscheidung aus 20prozentiger Säure.

Die violette Farbbase fällt krystallinisch aus, wenn die konzentrierte heiße Lösung des Chlorids in Alkohol mit der doppelten Menge Wasser versetzt wird. Die violette Modifikation löst sich nur als sehr feines Pulver in Alkohol ziemlich leicht auf, in Eisessig ist sie auch warm schwer löslich, ziemlich leicht in heißem Pyridin; hierin erleidet sie allmählich Entfärbung.

Pseudobase des Cyanidins, $C_{15}H_{12}O_7.H_2O$.

Zur Gewinnung der schon in der I. Abhandlung erwähnten Pseudobase lösen wir 0,5 g Cyanidinchlorid in 820 ccm Alkohol und fügen das doppelte Volumen Wasser hinzu. Die Flüssigkeit wird violettrot, sie scheidet aber fast keine Flocken der Farbbase ab. Man erhitzt etwa eine halbe Stunde, bis die Farbe nur noch schwach gelblichrot ist. Nach raschem Abdestillieren des Alkohols im Wasserbad an der Pumpe sättigen wir die Lösung mit Ammonsulfat und extrahieren das Carbinol gründlich mit Äther. Durch Entfärben der ätherischen Lösung mit Tierkohle und Eindampfen gewinnt man die Pseudobase (0,35 g) in farblosen, linsenförmigen Krystallen. Dieselbe Form tritt bei langsamer Ausscheidung aus der Lösung in Eisessig beim Versetzen mit Benzol auf.

Die Substanz ist in Wasser leicht löslich, namentlich beim Erwärmen, aber sie läßt sich nicht gut daraus umkrystallisieren. Beim Stehen einer konzentrierten

Digitized by Google

Lösung bildet sich ein Niederschlag des violetten Isomeren. In Eisessig, Aceton und Alkohol ist das Carbinol leicht löslich, in Benzol unlöslich. In Soda löst es sich mit gelber Farbe. Beim Erhitzen mit 2n-Salzsäure liefert es Krystalle von Cyanidinchlorid, auch in der Kälte erfolgt bei Einwirkung z. B. von 20 prozentiger Säure langsam die Bildung des Farbsalzes.

I. 0,1573 g (im Exsiccator getr.) gaben 0,3234 CO_2 u. 0,0618 H_2O.
II. 0,1569 g gaben 0,3190 CO_2 und 0,0648 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_7 . H_2O$	Gef. I	Gef. II
C	55,88	56,07	55,52
H	4,38	4,40	4,62

Die Substanz enthält also Krystallwasser und sie gibt dasselbe sehr schwierig ab. An der Quecksilberpumpe beginnt die Entwässerung langsam bei 80°, aber vollständig wird die Trocknung erst bei 130°.

0,1520 g (getr. im Exsiccator) verloren bei 130° 0,0087 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_7 . H_2O$	Gef.
H_2O	5,60	5,72

Bei dieser Temperatur erfolgt indessen schon Umwandlung in den isomeren Farbstoff, und die zur Konstanz getrocknete Substanz ist dunkelviolett. Die entstandene Farbbase besitzt noch dieselbe Zusammensetzung wie das Carbinol (also $C_{15}H_{11}O_6Cl - HCl + H_2O$).

Digitized by Google

III. Über den Farbstoff der Preiselbeere;

von *Richard Willstätter* und *Heinrich Mallison.*

In den beiden ersten Abhandlungen dieser Reihe ist die Isolierung eines Blütenfarbstoffes, des Cyanins, aus der Kornblume und der Rose beschrieben worden. Die verschiedenen Verbindungsformen dieses Anthocyans rufen blaue, violette und rote Blütenfarbe hervor, die Farbe der Kornblume ist nämlich durch ein Alkalisalz des Cyanins, die Farbe der Rose durch die Verbindung von Cyanin mit Säure bedingt.

In der vorliegenden Arbeit und in einer der nachfolgenden sollen die Anthocyane aus mehreren Beerenfrüchten beschrieben werden. Wir haben den Farbstoff der Preiselbeere (Vaccinium Vitis Idaea L.) gewonnen und gefunden, daß er in seinen Eigenschaften dem Cyanin nahe steht; wir schlagen für ihn die Bezeichnung Idaein vor. Er findet sich in der orangeroten Frucht an Säure gebunden; Citronensäure, Benzoesäure und Gerbsäure kommen reichlich in der Preiselbeere vor.[1])

Die Gewinnung des Idaeins aus dem Extrakte, welchen die Haut der Preiselbeere mit Eisessig liefert, gelingt nach der Methode, mit der Willstätter und Everest das reine Cyanin aus seinem rohen Alkalisalz erhalten haben und mit der weiterhin die Isolierung von vielen anderen Anthocyanen durchgeführt wird: durch die Abscheidung in der Form schwer löslicher, gut krystallisierender Oxoniumsalze. Am besten eignet sich für das Idaein sein schönes Pikrat. Die Fällung eines Anthocyans mit Pikrinsäure haben zuerst Willstätter und Zollinger[2]) bei dem Farbstoff der Weintraube angewandt; das Verfahren war sodann bei einer Anzahl anderer Anthocyane erfolgreich. Man kann also eine

[1]) C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe (Jena 1911), S. 575.

[2]) Siehe die Abhandlung VI dieser Reihe.

Digitized by Google

Methode, mit der es gelingt, die Pflanzenalkaloide abzuscheiden, auf die neue Gruppe von pflanzlichen Basen übertragen, deren alkalische Natur durch den vierwertigen Sauerstoff bedingt ist.

Das Idaein ist wie Cyanin in der Form seines prächtig krystallisierenden chlorwasserstoffsauren Salzes analysiert worden. Es ist gleich den anderen Anthocyanen eine Zuckerverbindung und enthält als Farbstoffkomponente dasselbe Cyanidin, das im Farbstoff der Kornblume und Rose enthalten ist. Im Cyanin findet es sich mit zwei Molekülen Glukose verbunden, im Idaein mit einem Mol. Galaktose.

Dem Cyanidin ist in der ersten Abhandlung auf Grund einer nur vorläufigen analytischen Untersuchung die Formel $C_{16}H_{13}O_7Cl$ zugeschrieben worden. Sie ist, wie wir nun gefunden haben, abzuändern, nämlich durch die Formel $C_{15}H_{11}O_6Cl$ zu ersetzen. Willstätter und Everest hatten das Cyanidin für wasserfrei gehalten, während es tatsächlich mit einem ungewöhnlich fest gebundenen Molekül Wasser krystallisiert.[1]) Die Trocknung war im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 55° versucht worden, der Austritt von Wasser wird aber erst bei 105° vollständig. Die Annahme von 16 Kohlenstoffatomen war aus der Analyse eines Präparates abgeleitet worden, welches noch ein halbes Molekül Wasser enthalten zu haben scheint.

Mit der festgestellten Formel des Cyanidins steht die Zusammensetzung des Idaeins in Einklang und seine

[1]) Solche Schwierigkeiten bei der Trocknung haben in der Geschichte der Pflanzenfarbstoffe keine geringe Rolle gespielt. Bei der Analyse des Quercetins und des Morins z. B. hat es Hlasiwetz und Pfaundler viel Mühe gekostet, die Präparate wasserfrei zu erhalten [Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch., math.-nat. Klasse, **36**, 401 (1859) und **50**, 6 (1864)]. Quercetin wird indessen doch noch leichter als Cyanidinchlorid entwässert; nach längerem Erwärmen auf 50° im Vakuum der Gaedepumpe fanden wir die Wasserabgabe des Quercetins vollständig.

Digitized by Google

hydrolytische Spaltung, die nach der Gleichung verläuft:

$$\underset{\text{Idaeinchlorid}}{C_{21}H_{21}O_{11}Cl} + 2H_2O = \underset{\text{Cyanidinchlorid}}{C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O} + \underset{\text{Galaktose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Für unsere Kenntnis der Anthocyane ist die Verbesserung der Formel des Cyanidins bedeutsam. Eine Anzahl anderer Anthocyanidine enthält Wasser ebenso fest gebunden, und nur mit der nämlichen Vorbereitung für die Analyse gelingt es, die Zusammensetzung zu ermitteln. Die durch Hydrolyse der Glukoside erhaltenen zuckerfreien Farbstoffe aus der Scharlachpelargonie (Pelargonidin) und aus dem Rittersporn (Delphinidin) bilden mit dem Cyanidin eine natürliche Familie, deren Glieder sich nur durch die Zahl der Hydroxyle unterscheiden, nämlich:

Pelargonidin . . $C_{15}H_{10}O_5$,
Cyanidin . . . $C_{15}H_{10}O_6$,
Delphinidin . . $C_{15}H_{10}O_7$.

Das Cyanidin schien anfangs in seiner Zusammensetzung dem Brasilein ($C_{16}H_{12}O_5$) und dem Hämatein ($C_{16}H_{12}O_6$) nahe zu stehen; nach den angeführten Formeln treten indessen die Anthocyanidine in engere Beziehung zu den in den Pflanzen so verbreiteten Farbstoffen der Flavon- und Flavonolgruppe. Sie haben dieselbe empirische Zusammensetzung:

Cyanidin ist nämlich isomer mit Luteolin, Kämpferol und Fisetin;
Pelargonidin ist isomer mit Apigenin und Galangin;
Delphinidin ist isomer mit Quercetin und Morin.

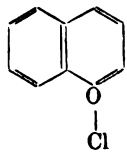
Auch im Verhalten zeigt sich eine Analogie, die für die Ermittlung des molekularen Aufbaus von Bedeutung ist. Die Anthocyanidine werden gleich den Flavonderivaten durch Erhitzen mit Alkalilauge zersetzt und liefern als Endprodukte zwei aromatische Spaltungsstücke, ein Phenol und eine Carbonsäure.

Auf Grund dieser Beobachtung waren die Ansichten

Digitized by Google

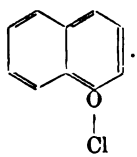
zu prüfen, mit welchen Willstätter und Everest die Konstitution des Cyanidins zu erklären versucht haben.

Das Cyanidin und die Anthocyanidine im allgemeinen sind als chinoide Oxoniumverbindungen aufgefaßt und auf das Phenopyrylium



zurückgeführt worden, welches H. Decker und Th von Fellenberg[1]) in einer grundlegenden Untersuchung synthetisch erhalten und in der Form seines Eisenchlorid- und Goldchloriddoppelsalzes und vieler Substitutionsprodukte beschrieben haben. Unter die Phenopyryliumverbindungen hat Decker auch zahlreiche synthetisch erhaltene Farbstoffe eingereiht, namentlich die Benzopyranole, die C. Bülow[2]) in einer großen Reihe von Arbeiten gewonnen hat.

Über die Anordnung der doppelten Bindungen im Phenopyrylium sind verschiedene Auffassungen möglich; wir legen unserer Betrachtung der Cyanidine die von W. H. Perkin[3]) angenommene ortho-chinoide Formel zugrunde:



Der konstitutionelle Unterschied der Anthocyane von den Flavonen wurde von Willstätter und Everest in der chinoiden Anordnung des ätherartig gebundenen

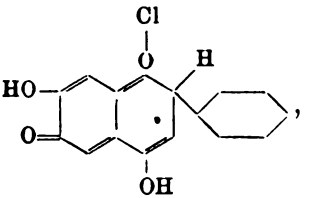
[1]) Diese Annalen **356**, 281 (1907) und **364**, 1 (1908).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 730 (1903); C. Bülow und C. Sautermeister, ebenda **36**, 3959 (1903); ebenda **37**, 354 (1904); C. Bülow und C. Schmidt, ebenda **39**, 850 (1906).

[3]) W. H. Perkin, R. Robinson, M. R. Turner, Journ. Chem. Soc. **93**, 1085 (1908); siehe dazu H. Decker und H. Felser, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2997 (1908).

Digitized by Google

Pyronsauerstoffs bei den ersteren gesucht. Diese Betrachtung läßt sich auf Grund der in den folgenden Abhandlungen mitgeteilten breiteren Versuchsergebnisse im wesentlichen bestätigen, in den Einzelheiten aber richtig stellen und verbessern. Hatten Willstätter und Everest die Anthocyanidine als para-chinoide Flavonderivate zu formulieren versucht und die Frage aufgeworfen, ob ihnen ein in Oxyhydrochinonstellung substituierter Benzolkern eigentümlich sei:



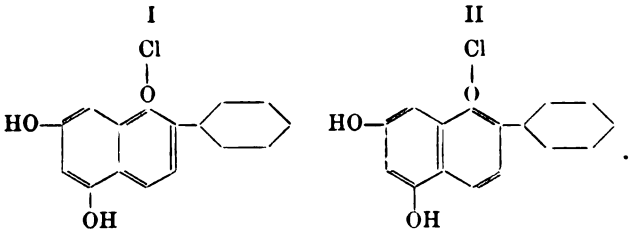
so widerlegt nunmehr der Abbau durch Alkali diese Annahme. Aus unseren sämtlichen Anthocyanen (Pelargonidin, Cyanidin, Delphinidin, Önidin, Myrtillidin, Malvidin) entsteht nämlich als phenolisches Spaltungsprodukt Phloroglucin[1]), ebenso wie es aus den meisten Flavonfarbstoffen hervorgegangen ist.

Daher befindet sich die Oxoniumgruppe nicht in para-chinoidem Zustand; ihre Anordnung kann die nämliche sein wie in den einfachen Phenopyryliumverbindungen. Wir glauben dafür in der ortho-chinoiden Formulierung (1) den besten Ausdruck zu finden, die sich nur in der An-

[1]) Das Vorkommen des Phloroglucins in diesen verschiedenen Farbstoffen erklärt gut die Beobachtungen von A. Czartkowski (Sitzungsber. d. Warschauer Gesellschaft d. Wissensch. **1911**, S. 29), der die Kultur von Zweigen der Tradescantia viridis in Zuckerlösung unter Zusatz verschiedener Phenole untersucht hat. Die Anthocyanbildung wurde nur von Phloroglucin (oder von Phloridzin) gefördert, nicht von anderen mehrwertigen Phenolen. Außerdem fand Czartkowski die Anthocyanbildung von der Konzentration der Zuckerlösung abhängig. Daß der Farbstoffgehalt anthocyanführender Pflanzen dadurch, daß ihnen von außen Zucker zugeführt wird, eine erhebliche Steigerung erfährt, hatte schon früher E. Overton festgestellt (Pringsh. Jahrb. für wiss. Bot. **33**, 206 [1889]).

Digitized by Google

ordnung der Doppelbindungen unterscheidet von der aus Deckers Pyryliumformel abgeleiteten Schreibweise II:



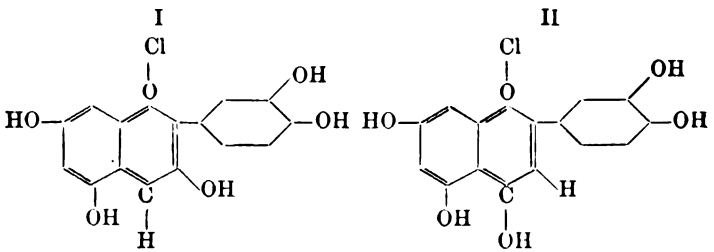
Der Unterschied zwischen Anthocyanidinen und gelben Beizenfarbstoffen beruht also nicht auf dem Ort der Substitution in einem der beiden Benzolreste, sondern auf der Umformung des Pyrons in das Pyryliumsystem.

In dem zweiten Produkt der Spaltung durch Alkali kommt die Abstufung des Sauerstoffgehaltes zum Ausdruck; es entsteht nämlich

para-Oxybenzoesäure aus Pelargonidin,
Protocatechusäure aus Cyanidin,
Gallussäure aus Delphinidin.

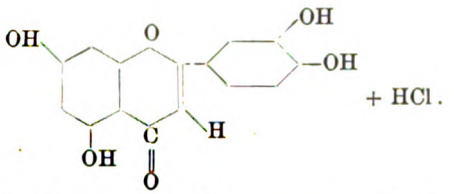
Hieraus ergibt sich, daß der Pyronkern in allen Fällen außer dem ätherartigen Sauerstoff nur noch ein einziges Sauerstoffatom enthält.

Daher ist für das Cyanidinchlorid zwischen den beiden folgenden Formeln die Wahl zu treffen:

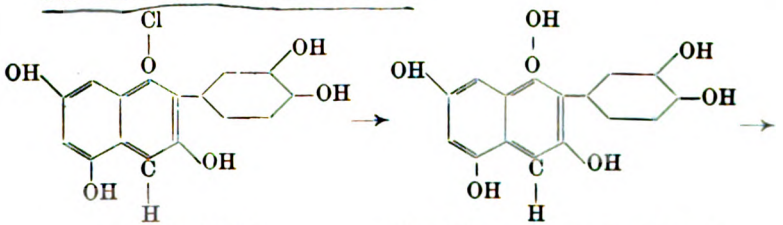


Die zweite Formel ist zu verwerfen, weil sie nur eine besondere Schreibweise des Chlorhydrates von Luteolin bedeuten würde:

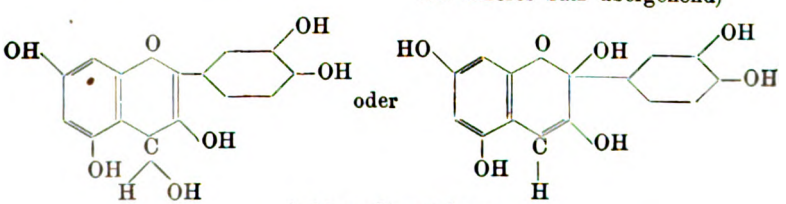
Digitized by Google



Die Abspaltung von Chlorwasserstoff, nämlich die so leicht eintretende Isomerisation des Cyanidins zu einer Pseudobase, führt nicht zum Luteolin, überhaupt nicht zu einem Flavon, sondern zu einer anders konstituierten farblosen Verbindung, welche ein Molekül Wasser mehr enthält als Luteolin. Diese Reaktion erscheint bei Annahme der obenstehenden ersten Formel als ein Fall einer allgemein bekannten Erscheinung, als die Umwandlung eines Farbsalzes in sein Carbinol analog der Bildung von Rosanilin aus dem Fuchsin und analog der Bildung der Chinolanone von Decker:



Cyanidinchlorid — Cyanidin, violette Farbbase (in ein inneres Salz übergehend)



farblose Pseudobase

Die Isomerie zwischen Luteolin und Cyanidin in seiner säurefreien Form beruht auf dem verschiedenen Ort des Hydroxyls im Pyryliumring. Cyanidin und die bisher bekannten analogen Anthocyanidine besitzen das Hydroxyl der Flavonole. Vertauscht man im sauerstoffhaltigen Ring die benachbarten Gruppen C—OH und

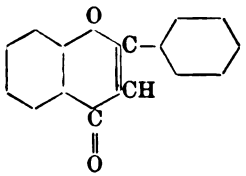
Digitized by Google

C—H und entzieht man dem Molekül den Chlorwasserstoff, so kommt man von der Formel des Cyanidinchlorids zu der des Luteolins.

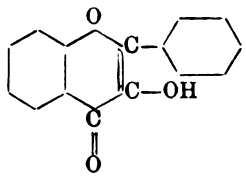
In dieser Betrachtung ist bisher eine willkürliche Annahme gemacht worden. Die Anthocyane entsprechen der Flavonformel $C_{15}H_{10}O_x$; ihre Spaltungsprodukte sind gleich denen der Flavone. Dadurch wird aber noch nicht bewiesen, daß in ihnen das Benzopyrylium am nämlichen Orte phenyliert ist wie in Luteolin und Quercetin.

Die gelben Pflanzenfarbstoffe sind in ihrer Mehrzahl hydroxylierte β-Phenylbenzo-γ-pyrone; darunter sind nur einige eigentliche Flavone (I), die meisten sind Flavonole (II).

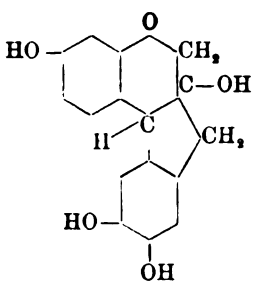
I



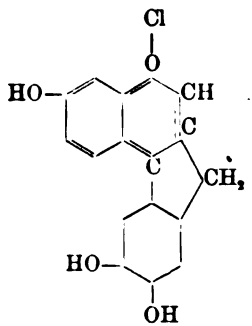
II



Im Brasilein und Hämatein und in den daraus entstehenden Oxoniumverbindungen (den Isobrasilein- und den Isohämateinsalzen von J. J. Hummel und A. G. Perkin[1])) befindet sich der Phenylrest in anderer Stellung:



Brasilin nach P. Pfeiffer und nach W. H. Perkin und R. Robinson



Isobrasileinchlorid von J. J. Hummel und A. G. Perkin[2])

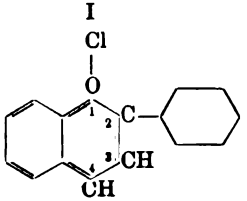
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2337 (1882).

[2]) Auch diese Formel enthält die Doppelbindungen in etwas anderer Anordnung als bei Decker und v. Fellenberg.

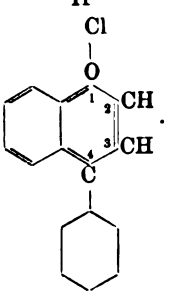
Digitized by Google

Für die Anthocyane sind nach den Ergebnissen des Abbaus mit Alkalilauge zwei Möglichkeiten von vornherein in Betracht zu ziehen; sie sind entweder von einem reduzierten β-Phenylbenzo-γ-pyron, oder einem β'-Phenyl-α-benzopyron abzuleiten. Sie können Derivate des in 2- oder 4-Stellung[1]) phenylierten Benzopyryliums sein.

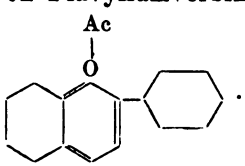
I



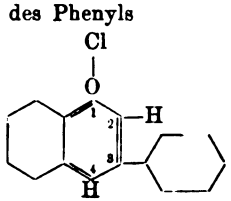
II



Es ist wohl möglich, daß wir Verbindungen beider Typen unter den Blüten- und Fruchtfarbstoffen antreffen werden. Für die bis jetzt untersuchten Farbstoffe läßt sich zwar eine Auswahl unter den zwei in Betracht gezogenen Formeln noch nicht mit Sicherheit treffen, indessen spricht von unseren Beobachtungen schon einiges für die Annahme von Flavyliumverbindungen



[1]) Die Stellung 3 des Phenyls

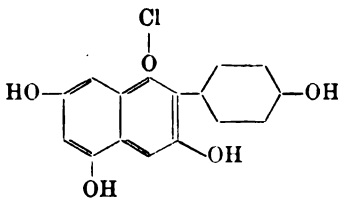


lassen wir außer Betracht, weil sowohl die Anordnung des Hydroxyls in 2 wie in 4 zu einem Widerspruch mit der Bildung, der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Cyanidinpseudobase führen würde.

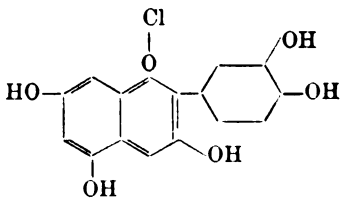
Digitized by Google

Die andere Formulierung, nämlich von 4-Phenylbenzopyryliumsalzen, ließe erwarten, daß als Zwischenprodukt bei der Spaltung durch Alkali ein substituiertes Benzophenon aufträte. Aus Cyanidin sollte bei vorsichtiger Ausführung der Reaktion Maclurin hervorgehen. Das geschieht nicht, sondern es entsteht schon bei wenig über 100° Phloroglucin. Maclurin ist unter gleichen Bedingungen gegen Alkali noch beständig; wir haben das Keton z. B. nach 10 Minuten langem Erhitzen auf 120—130° mit Ätzkali und etwas Wasser unverändert wiedergewonnen.

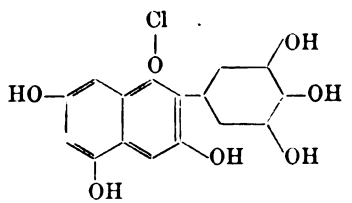
Wir halten daher die Annahme für viel wahrscheinlicher, daß die Anthocyanidine die Phenylgruppen in derselben Stellung wie die Flavone aufweisen. Unter dieser Voraussetzung sind den ersten Vertretern der Gruppe folgende Formeln zuzuschreiben:



Pelargonidinchlorid



Cyanidinchlorid

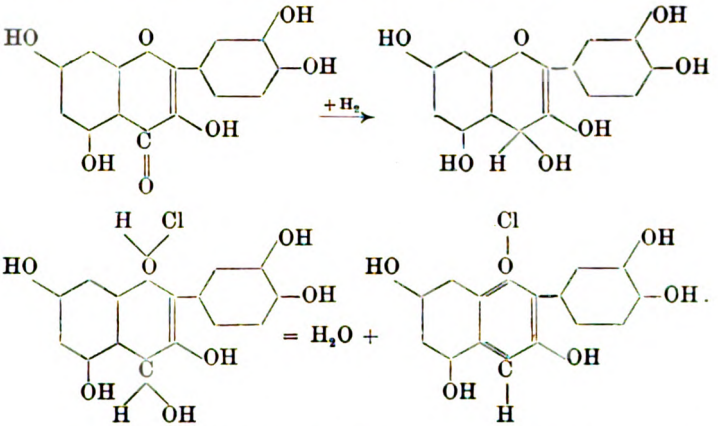


Delphinidinchlorid

Nach dieser Auffassung sollte es möglich sein, das Cyanidin aus dem Quercetin, überhaupt Anthocyanidine aus den Flavonolen durch Reduktion zu bilden. Wenn es gelänge, die Carbonylgruppe des Quercetins zu reduzieren, so käme der entstehenden Verbindung eine der Formeln zu, die oben der Pseudobase des Cyanidins zu-

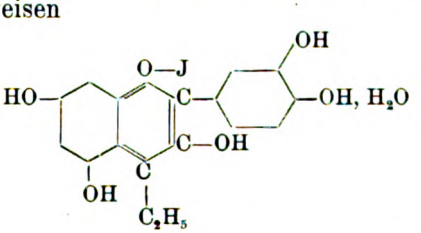
Digitized by Google

geschrieben worden sind. Aus diesem Carbinol müßte durch Salzbildung der Farbstoff Cyanidin hervorgehen.



Experimentell ist aber diese nahe Beziehung noch nicht verwirklicht worden, und es bleibt eine wichtige Aufgabe der künftigen Arbeit, Quercetin und Cyanidin durch eine experimentelle Beziehung miteinander zu verknüpfen.

Unter den Quercetinderivaten kommt dem Anthocyan ein Produkt am nächsten, das vor kurzem E. R. Watson und K. B. Sen[1]) durch Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Quercetinpentamethyläther und darauffolgende Abspaltung der Methylgruppen mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure erhalten haben und dem sie die Formel zuweisen



Schon die kurze Beschreibung von Watson und Sen läßt erkennen, daß hier eine dem Cyanidin ver-

[1]) Journ. chem. Soc. **105**, 389 (1914).

Digitized by Google

wandte Substanz vorliegt, wenngleich die Autoren nicht auf die Ähnlichkeit mit den Anthocyanen aufmerksam geworden sind.

Auch die Reduktion der gelben Pflanzenfarbstoffe, die man schon viel früher zu untersuchen begonnen hat, führt zu anthocyanartigen Produkten. Zuerst hat W. Stein[1]) aus Quercetin und aus Quercitrin durch Reduktion rote Substanzen erhalten, dann haben H. Hlasiwetz und L. Pfaundler[2]) Versuche über die Reduktion von Quercetin und besonders von Morin in angesäuerter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam ausgeführt. Die Flüssigkeit nahm eine immer intensiver werdende purpurrote Farbe an; sie lieferte beim Eindampfen purpurrote Prismen, die aber nach der Analyse kein Reduktionsprodukt, sondern ein Isomeres des Morins zu sein schienen. Hlasiwetz und Pfaundler haben am Schlusse ihrer Abhandlung auf die Bedeutung hingewiesen, welche diese Reaktion für die Erklärung der Blütenfarbe gewinnen könnte.

Die Reduktion von Quercetin nach Hlasiwetz und Pfaundler haben Watson und Sen wiederholt; sie glauben ein Hydroquercetin erhalten zu haben, aber ihrem Reduktionsprodukte fehlen die Merkmale der Reinheit.

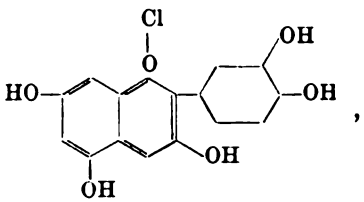
Vor kurzem hat auch der Botaniker R. Combes[3]) mitgeteilt, daß er aus einem gelben Pigment von Ampelopsis hederacea durch Reduktion ein in den Blättern derselben Pflanze vorkommendes Anthocyan erhalten und daß er diese Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd umgekehrt habe. Da aber Combes keine chemische Kennzeichnung und keine Analyse seiner Präparate mitteilt, können wir seine interessante Angabe nicht als festgestellt ansehen.

Endlich hat zufolge einer brieflichen Mitteilung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **89**, 491 (1863).
[2]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. **50**, 6 (1864).
[3]) Compt. rend. **157**, 1002 und 1454 (1913).

Digitized by Google

Herr A. E. Everest sich mit der Reduktion des Quercitrins beschäftigt und er hat aus diesem Glukoside und aus gelben Blütenextrakten rote Lösungen erhalten, die er als anthocyanähnlich, wenn auch nicht als identisch mit Cyaninlösungen betrachtet. Dem darin enthaltenen Reduktionsprodukte (in der zuckerfreien Form) schreibt Everest diejenige Formel zu:



welche wir für Cyanidin in Anspruch nehmen.

Unsere Versuche über die Reduktion einiger Flavonfarbstoffe wie Quercetin und Morin führen zu anderen Folgerungen. Man erhält leicht nach Hlasiwetz und Pfaundler aus diesen Flavonderivaten durch Reduktion schön rote Lösungen, aber die Reduktionsprodukte sind nicht frei von den Ausgangsstoffen und sie sind sehr zersetzlich. Die Krystalle von „Isomorin", die wir gemäß den Literaturangaben erhalten haben, bestehen in der Hauptsache aus unverändertem Morin, mehr oder weniger gefärbt durch sein Reduktionsprodukt. Die charakteristische Reaktion des Isomorins von Hlasiwetz und Pfaundler, nämlich die schön grüne Fluorescenz auf Alaunzusatz, ist eine Reaktion des Morins selbst, was merkwürdigerweise übersehen worden ist. Es ist kein Zweifel, daß bei der Einwirkung von Natriumamalgam eine Reduktion erfolgt und keine Isomerisation, wie Hlasiwetz und Pfaundler angenommen haben. Der Farbe nach sind die Reduktionsprodukte von Quercetin und Morin in der Tat anthocyanähnlich, aber im Verhalten sind sie verschieden von denjenigen Anthocyanen und Anthocyanidinen, die bisher untersucht worden sind. Sie erleiden schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei

Digitized by Google

Gegenwart von Mineralsäure Zersetzung und sie werden dabei entfärbt; nur mit konzentrierterer Säure läßt sich die Farbe wieder herstellen.

Es fragt sich nun, ob diesem noch von keinem Forscher in reinem Zustand erhaltenen Reduktionsprodukte diejenige Formel zukommt, welche wir dem Cyanidin zuschreiben, ob das Reduktionsprodukt also entsprechend der Auffassung von Everest durch Angriff am Carbonyl entstanden ist. Wir halten es für wahrscheinlicher, daß diese unbeständigen Reduktionsprodukte keine Pyryliumverbindungen sind, daß vielmehr bei ihrer Bildung der Pyronring aufgespalten worden ist. Auch aus dem Maclurin (Pentaoxybenzophenon) entsteht unter denselben Bedingungen eine schöne rote Farbsalzlösung. Ferner geben auch die von Hlasiwetz und Pfaundler dargestellten Zwischenprodukte der Alkalischmelze, welche gewiß durch Öffnung des Pyronringes entstanden sind (Quercetinsäure und Quercimerinsäure), intensive Farbreaktionen. Endlich ist noch zu berücksichtigen, daß unter den für die Bildung jener anthocyanähnlichen Lösungen angegebenen Bedingungen die Reduktion bis zur vollständigen Ablösung des Phloroglucins fortschreitet.

Unsere Kenntnis von der Reduktion des Quercetins ist also weder für noch gegen unsere Auffassung des Cyanidins beweisend.

Die färberischen Eigenschaften der Anthocyane.

Die Anthocyane und die Anthocyanidine haben den Charakter von Beizenfarbstoffen. Sie ziehen gut und intensiv auf die Faser und liefern bei $^1/_4$ prozentiger Ausfärbung schöne, allerdings etwas stumpfe Töne. Das Verhalten der Farbstoffe wird am besten geprüft mit zinngebeizter Wolle und mit tannierter Baumwolle. Die Färbungen werden schon bei niedriger Temperatur vollständig. Sie sind lichtecht, aber weder wasser- noch seifenecht. Beim Erhitzen mit Wasser erfolgt nämlich

Digitized by Google

Entfärbung wie bei den verdünnten reinen Lösungen der Farbsalze. Auch beim Lagern erfolgt Aufhellung der Ausfärbungen, indem vielleicht auf der Faser Isomerisation einzutreten beginnt. Mit Ammoniak schlägt die Färbung in Blau, mit Mineralsäure in Rot um.

Zur Ausführung der Färbeversuche mit 1 g gebeizter Wolle oder Baumwolle lösen wir 0,0025 g Cyanidinsalz in 10 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser und säuern die Flüssigkeit mit fünf Tropfen 10prozentiger Schwefelsäure an (Essigsäure würde weder die hydrolytische Dissoziation noch die Isomerisation zur Pseudobase hintanhalten). Wir lassen die Wolle eine Stunde bei etwa 25° in der Flotte.

	ungebeizte Wolle	zinngebeizte Wolle	tannierte Baumwolle
Pelargonidin	zieht nicht auf	purpurrot	blaustichig rot
Cyanidin	schön rosa	blauviolett	violett
Delphinidin	violett	violettstichig blau	blauviolett
Myrtillidin	—	violettblau	violett
Önidin	—	blauviolett	violett

Von Interesse ist die Abstufung der Färbungen bei den Anthocyanen mit den Resten der para-Oxybenzoesäure, der Protocatechusäure und der Gallussäure, ferner der Einfluß der in die Hydroxyle eintretenden Methylgruppen. Die Färbung auf zinngebeizter Wolle vertieft sich vom Rot des Pelargonidins zum Violett des Cyanidins und zum Blau des Delphinidins. Die Ausfärbungen sind nach der Farbentafel von Paul Baumann folgendermaßen zu bezeichnen: Pelargonidin 6 Rp. (Nr. 236), Cyanidin 7 V 1 (Nr. 1265), Delphinidin 5 B—Bv. (Nr. 1172). Für diesen Vergleich sind die Färbungen auf gleiche Intensität gebracht worden mit 1 Proz. Pelargonidin, $^1/_2$ Proz. Cyanidin und $^1/_4$ Proz. Delphinidin.

Durch Methylierung am Sauerstoff wird die Farbe nach Rot verschoben. Myrtillidin, die Monomethylverbindung des Delphinidins, färbt blauviolett, die Dimethyl-

Digitized by Google

verbindung Önidin rotviolett. Die Methylverbindungen sind schlechtere Farbstoffe als die ihnen zugrunde liegenden Verbindungen mit freien Hydroxylen. Sie ziehen weniger gut auf und die Flotten werden nicht erschöpft. Das Gleiche trifft bei dem sauerstoffärmeren Pelargonidin zu.

Die Glucoside, z. B. Idaein, färben nahezu gleich den Anthocyanidinen; daraus folgt, daß die Zuckergruppe nicht an ein Hydroxyl des Brenzcatechins gebunden ist.

Gewinnung des Idaeins.

Extraktion. Von den Preiselbeeren sind nur die Häute verarbeitet worden; 138 kg Beeren haben wir in einer kleinen Traubenpresse ausgequetscht und den abfließenden Anteil, Fleisch, Schleim und Saft von geringem Farbgehalt verworfen. Die Häute sind dann in der hydraulischen Presse weiter vom Saft befreit worden, der wohl infolge der Aufnahme von Eisen dunkelviolett abfloß. Das Gewicht der gepreßten braunroten Häute betrug in frischem Zustand 34 kg und entsprach bei einem Wassergehalt von 76 Proz. einem Trockengewicht von 8,2 kg.

10,7 kg von den gepreßten Häuten sind in zwei Flaschen mit etwa 17 Liter Eisessig übergossen worden; nach ungefähr 8 Tagen ist die Extraktion zur Genüge vollendet, aber die Häute bleiben hellrot. Wir haben den Extrakt auf der Steinzeugnutsche abgesaugt und mit 8 Liter Eisessig nachgewaschen. Die Filtrate betrugen gegen 25 Liter und waren dunkelrot.

Farbgehalt. In den Extrakten wurde der Anthocyangehalt bestimmt, indem wir 25 ccm mit einprozentiger Salzsäure auf 500 ccm verdünnten und zum Vergleiche 0,01 g reines lufttrocknes Idaeinchlorid in 250 ccm einprozentiger Salzsäure auflösten. Dabei ergab sich für die angewandten 10,7 kg Beerenhäute ein Gehalt von 9,35 g Farbstoff, in der Form des krystallisierten wasserhaltigen Chlorides berechnet; der Farbstoff des Extraktes

Digitized by Google

aus den verarbeiteten Häuten von 1 kg Preiselbeeren beträgt daher 0,22 g.

Den Farbstoffgehalt der ganzen Beere haben wir nach einem zweiten Extraktionsverfahren bestimmt, indem wir die frischen Beeren ohne Zerkleinerung in 2 prozentige Salzsäure monatelang einlegten, bis schließlich die Beeren und ihre Häute so gut wie gänzlich entfärbt, nämlich hellbraun geworden waren. In dem salzsauren Auszuge aus 1 kg Beeren fanden wir auf diese Weise 0,34 g Idaein (als wasserhaltiges Chlorid berechnet).

Isolierung mittelst des Pikrats. Der Eisessigextrakt (25 Liter) ist, verteilt in 13 Stöpselflaschen, mit dem $2^1/_2$ fachen Volumen Äther versetzt und einige Zeit, etwa 20 Minuten lang, tüchtig geschüttelt worden.

Die Flüssigkeit klärt sich und eine dunkelrote sirupöse Fällung setzt sich zu Boden. Man dekantiert, löst den Niederschlag in 2 Liter Eisessig in der Wärme auf und verdünnt mit weiteren 2 Litern, wobei ein heller Niederschlag gefällt wird. Die filtrierte Farbstofflösung wurde mit Äther fraktioniert gefällt; zunächst schied sich auf Zusatz von $1^1/_2$ Liter Äther ein heller sirupöser Niederschlag ab, auf dessen Verarbeitung man am besten trotz seines nicht unbeträchtlichen Farbstoffgehaltes verzichtet. Aus der abgegossenen Flüssigkeit fiel beim Versetzen mit weiteren $2^1/_2$ Liter Äther die Hauptmenge des Farbstoffs als dunkle harzige Masse aus; sie wurde mit Äther gewaschen, in 300 ccm Wasser gelöst und mit der Auflösung von 20 g Pikrinsäure in heißem Wasser versetzt. Schon in der Wärme fallen Flocken nieder, von denen man sogleich abfiltriert. Beim Erkalten in offenen Schalen krystallisiert in einigen Stunden ein Gemenge von Kaliumpikrat und Farbstoffsalz aus; unter dem Mikroskop unterscheidet man gelbe tonnenförmige Krystalle neben den dunkelroten haarfeinen Nadeln. In der orangeroten Mutterlauge bleibt keine große Menge vom Farbstoff.

Digitized by Google

Vom Kaliumsalz trennen wir nach dem Trocknen im Exsiccator das Farbstoffpikrat mit Hilfe von warmem Methylalkohol, worin nur das Farbstoffsalz leicht löslich ist. Durch Ausfällen mit Äther und Umkrystallisieren aus Wasser läßt sich reines Pikrat gewinnen.

Das Idaeinpikrat ist in 30 Tln. Wasser beim Sieden löslich, sehr schwer in der Kälte. Es bildet ein braunrotes Pulver, das aus mikroskopischen karminroten Nadeln besteht. Seine Lösung in Alkohol ist kirschsaftfarbig, in Wasser orangerot. Filtrierpapier wird von dem Pikrate infolge seiner hydrolytischen Spaltung violett gefärbt mit gelbem Auslauf. In verdünnter wäßriger und alkoholischer Lösung des Pikrats unterliegt der Farbstoff, ohne daß die Gegenwart der Pikrinsäure ihn schützt, der Isomerisation zur Pseudobase, die orangefarbige Lösung wird hellgelb, auf Zusatz von Salzsäure kehrt die Anthocyanfarbe zurück.

Für die Gewinnung des Farbstoffs ist es nicht erforderlich, das Pikrat zu reinigen. Aus der Mischung mit Kaliumpikrat haben wir das Farbsalz mit 150 ccm siedendem Methylalkohol in Lösung gebracht und mit einem solchen Überschusse von methylalkoholischer Salzsäure (30 ccm 17prozentiger Säure) zersetzt, das die Flüssigkeit noch etwa 2 Proz. freier Säure enthielt. Die salzsaure Lösung wurde durch Äther (1 Liter) gefällt; der hellrote, flockige Niederschlag setzte sich beim Stehen körnig ab und bestand zum großen Teil aus kugeligen Gebilden von krystallinischem Gefüge. Durch Waschen mit Äther beseitigte man die Pikrinsäure vollkommen.

Die Ausbeute an dem Idaeinchlorid betrug 1,6 g (aus 10,7 kg Beerenhäuten), das ist etwa 17 Proz. des in dem Eisessigextrakt enthaltenen Anthocyans.

Zur Reinigung löst man das Chlorid in Wasser (0,5 g in 50 ccm) und fügt konz. Salzsäure (10 ccm) hinzu. Dabei scheidet sich etwas flockige Substanz ab, welche die Krystallisation stört. Nach dem Filtrieren fügt man, um eine langsamere Ausscheidung zu bewirken,

Digitized by Google

20 ccm Alkohol hinzu und stellt die Flüssigkeit in Schalen auf. Das Chlorid krystallisiert nun schön und fast vollständig in Drusen von Blättchen, die sich durch ihren bräunlichgrünen Glanz auszeichnen. Mitunter ist es erforderlich, zur Abtrennung von etwas flockiger Substanz die Krystallisation zu wiederholen.

Idaeinchlorid, $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$.

Für die Analyse wurden zweimal umkrystallisierte Präparate an der Luft zur Konstanz getrocknet; in diesem Zustand enthielt das Salz $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, die schon im Exsiccator abgegeben wurden; bei 100° im Hochvakuum erfolgte kein weiterer Gewichtsverlust.

I. 0,2375 g verloren im Exsiccator 0,0195 g.
II. 0,9485 g „ „ Vakuum bei 50° 0,0842 g.
III. 0,4520 g „ „ „ „ 105° 0,0372 g.
IV. 0,1868 g (lufttrocken) gaben 0,0499 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{11}Cl.2^1/_2H_2O$	Gef. I	II	III	IV
$2^1/_2H_2O$	8,51	8,21	8,88	8,23	—
Cl	6,70	—	—	—	6,61

I. 0,1596 g, wasserfrei, gaben 0,3048 CO_2 und 0,0636 H_2O.
II. 0,1514 g, „ „ „ 0,2891 CO_2 „ 0,0610 H_2O.
III. 0,1702 g, „ „ „ 0,0503 AgCl, nach Carius.

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$	Gef. I	II	III
C	52,01	52,09	52,08	—
H	4,33	4,46	4,51	—
Cl	7,32	—	—	7,31

Um schöne Krystalle des Glucosides zu erhalten, löst man dasselbe in Wasser, bringt die Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure auf einen Gehalt von etwa 5 Proz. Chlorwasserstoff und verdünnt sie mit Alkohol, der die Abscheidung verzögert. Beim langsamen Verdunsten des Alkohols scheidet sich das Idaeinchlorid in domatisch begrenzten Prismen von monoklinem Habitus aus, denen grüner Metallglanz eigen ist. Unter dem Mikroskop zeigen die Krystalle je nach ihrer Dicke

Digitized by Google

grauviolette bis braunrote Farbe. Das Pulver ist braunrot bis rot; es schmilzt unter Aufschäumen bei 210°.

In den Löslichkeitsverhältnissen ist dieser Farbstoff vom Cyanin ganz verschieden. Er löst sich in Wasser sehr leicht, nämlich bei 15° in 10 Teilen, mit dunkelbraunroter, in Verdünnung orangeroter Farbe, ohne Zeichen einer bedeutenden hydrolytischen Spaltung.

In Alkohol ist er mit blaustichig roter Farbe leicht löslich. In Salzsäure von niedrigem Prozentgehalt (z. B. $^1/_2$ Proz.) ist Idaeinchlorid leicht, in 3prozentiger schon schwer, in 6prozentiger fast gar nicht löslich. Etwas leichter löst sich Idaein in Schwefelsäure, z. B. werden in 7prozentiger von 100 ccm bei 25° 0,03 g gelöst; aus dieser gelblich roten Lösung krystallisieren beim Abkühlen charakteristische Formen des Sulfates, rhombenförmige, in der mikroskopischen Durchsicht hellbraune Täfelchen.

In der Verteilung zwischen verdünnten Mineralsäuren und Amylalkohol unterscheiden sich Idaein und überhaupt die Monoglucoside vom Cyanin und anderen Diglucosiden (Pelargonin und Delphinin). Sie stellen sich zwischen diese und die Anthocyanidine bei der Amylalkoholprobe. Die Lösung von Idaein in 7prozentiger Schwefelsäure gibt nämlich an dasselbe Volumen Amylalkohol einen Teil des Glucosides, nicht weniger als ein Zehntel, mit blaustichig roter Farbe ab. Bei häufigem Auswaschen mit verdünnter Säure läßt sich das Idaein dem Amylalkohol ganz entziehen, es ist also von den Anthocyanidinen doch sehr deutlich unterschieden, man kann es aber andererseits, was bei den Diglucosiden unmöglich ist, durch sehr häufiges Ausschütteln mit Amylalkohol allmählich aus saurer Schicht vollständig extrahieren.

Im Verhalten gegen Alkalien zeigt das Idaein dem Cyanin gegenüber einen Unterschied, der kaum anders zu verstehen ist als mit der Annahme, daß die Zuckergruppen in den beiden Glucosiden an verschiedene

Digitized by Google

Hydroxyle gebunden sind. Während Cyanin schon mit Soda eine kornblumenblaue Lösung liefert, schlägt die Farbe des Idaeins mit Soda wie mit Bicarbonat nur in ein gegen Überschuß dieser Reagenzien recht beständiges Violett um, erst mit Alkalilauge in schönes Blau, welches bald verdirbt, nämlich in Grün und Gelb übergeht. Wenn das blaue Alkalisalz mit Wasser verdünnt wird, so geht die Farbe, wieder zum Unterschied vom Cyanin, durch hydrolytische Spaltung des Salzes in Violett über. Idaein scheint also schwächer sauer zu sein als Cyanin.

Mit Metallsalzen gibt Idaein charakteristische Reaktionen, mit Eisenchlorid wie Cyanin in Alkohol blaue, beim Verdünnen violette Färbe, in wäßriger Lösung mit Alaun ein äußerst beständiges Violett, mit Wismutnitrat ein Rotviolett.

Mit Zink- und Kupferacetat wird die alkoholische Lösung blau, mit wäßriger Lösung des Idaeins geben Kupfersulfat und Bleiacetat rotviolette Niederschläge, während die Bleisalzfällung aus alkoholischer Lösung blau ist.

Von Reduktionsmitteln, wie Zink und Salzsäure oder Hydrosulfit, wird Idaein entfärbt, die gebildete Lösung oxydiert sich freiwillig an der Luft, sofort mit Wasserstoffsuperoxyd, zum Farbstoff zurück.

Der Farbstoff isomerisiert sich in verdünnter wäßriger oder alkoholischer Lösung leicht zur Pseudobase und wird in der aufgehellten Lösung durch Säure sogleich zurückgebildet. Die Entfärbung des Idaeins in sehr verdünnter Lösung verläuft übrigens etwas verschieden von der des Cyanidins.

Lösungen von $^1/_{100\,000}$ Mol beider in je 10 ccm Alkohol, verdünnt mit 340 ccm Wasser, wurden bei 15° beobachtet. Die Cyanidinlösung war nach 40 Minuten farblos; nach eintägigem Stehen war die Pseudobase weiter verändert, so daß Säure kein Cyanidin mehr regenerierte. Idaein hatte nach 10 Minuten weniger an Farbintensität verloren, erreichte nach 20 Min. Konstanz in einem

Digitized by Google

schwachen Rosa und entfärbte sich bei längerem Stehen nicht vollständig.

Drehungsvermögen. Das Idaein ist linksdrehend, es zeigt Rotationsdispersion.

In einfarbigem Licht konnte nur eine verdünnte Lösung bestimmt werden, deren Drehungsvermögen eben noch für die Messungen hinreichte.

c = 0,020, wasserfreie Substanz in 0,5 prozentiger Salzsäure,
l = 4, $\alpha_C = -0{,}17$ bis $0{,}18°$.
$[\alpha]_C = -219° (\pm 15°)$.

Mit einer viel konzentrierteren Lösung des Farbstoffs ließ sich die Messung im weißen Licht (1000 Kerzen-Osramlampe in 23 cm Entfernung) ausführen; das Drehungsvermögen geht hier nicht mit der Konzentration proportional, da es gegen Rot hin abnimmt und da in größerer Schicht nur noch rotes Licht hindurchgelassen wird.

c = 0,918, wasserfreie Substanz in 0,5 prozentiger Salzsäure,
l = 0,5, $\alpha = -1{,}736°$; $[\alpha] = -378° (\pm 5°)$.
l = 1, $\alpha = -3{,}147°$; $[\alpha] = -342° (\pm 5°)$.

Absorptionsspektrum. 0,0108 g Idaeinchlorid (krystallwasserhaltig) in 50 ccm 7 prozentiger Schwefelsäure, das ist 1 Mol in 2500 Litern.

Das Spektrum ist ähnlich demjenigen von Cyanin, reicht aber weniger weit in das blaue Gebiet; es besteht in einem breiten Bande, das im Grün ganz allmählich anhebt und im Blau unscharf endet.

Schichtdicke 2,5 mm 556 ... 542 — 476.
„ 1,25 mm 546 .. 530 — — 484.

Hydrolyse des Galaktosides.

Die Hydrolyse des Idaeins verläuft glatt nach dem Verfahren von Willstätter und Everest, aber sie läßt sich dank der Leichtlöslichkeit des Farbstoffes in viel konzentrierterer Lösung ausführen als die Spaltung von Cyanin.

1 g Idaeinchlorid wurde in 12 ccm Wasser gelöst und zum Kochen erwärmt, dann fügten wir 10 ccm kon-

Digitized by Google

zentrierte Salzsäure hinzu und hielten die Flüssigkeit 3 Minuten lang im Sieden. Bei kleinen Substanzmengen war relativ mehr Flüssigkeit anzuwenden. Das Cyanidin ist auf dem Filter mit 20 prozentiger Salzsäure nachgewaschen und lufttrocken gewogen worden.

Das nur schwach gefärbte Filtrat wurde mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert, von violetten Flöckchen, die beim Stehen in geringer Menge ausfallen, abfiltriert und wieder schwach angesäuert. Die Zuckerbestimmung[1]) mit Fehlingscher Lösung und durch Polarisation ergab Übereinstimmung unter der Voraussetzung, daß Galaktose vorliegt.

I. a) 0,1508 g Idaeinchlorid (getrocknet) gaben 0,1073 g Cyanidinchlorid.
   b) 0,1508 g Idaeinchlorid (getrocknet) gaben 0,0496 g Galaktose[2]) (50 ccm, $l = 4$, $\alpha_D = + 0{,}33°$).

II. a) 0,1530 g Idaeinchlorid (getrocknet) gaben 0,1091 g Cyanidinchlorid.
   b) 0,1530 g Idaeinchlorid (getrocknet) gaben 0,0505 g Galaktose (nach Sonntag und Bertrand).

III. 0,1362 g Idaeinchlorid (getrocknet) gaben 0,0439 g Galaktose (nach Sonntag und Bertrand).

IV. 0,9185 g Idaeinchlorid (getrocknet) gaben 0,3215 g Galaktose (50 ccm, $l = 4$, $\alpha_D = + 2{,}14°$).

	Ber. für	Gef.					
	$C_{21}H_{21}O_{11}Cl$	I		II		III	IV
		a	b	a	b		
$C_{15}H_{11}O_6Cl + H_2O$	70,28	71,2	—	71,3	—	—	—
$C_6H_{12}O_6$	37,15	—	32,9	—	33,0	32,2	35,0

Die Galaktose ist nach A. von Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn[3]) und nach C. Neuberg und F. Marx[4]) mittels ihres charakteristischen Methylphenyl-

[1]) Ein wenig von der Hexose geht unter den Bedingungen der Glukosidspaltung verloren; wir fanden z. B. bei einem Vergleichsversuche, daß durch $1^1/_2$ Minuten langes Kochen von 0,0500 g Galaktose mit 20 ccm 20 prozentiger Salzsäure 5 Prozent zerstört wurden.

[2]) Der Berechnung liegt $[\alpha]_D = 83{,}2°$ der Galaktose zugrunde.

[3]) Rec. d. trav. d. Pays-Bas **15**, 226 (1896).

[4]) Biochem. Zeitschr. **3**, 531 (1907).

Digitized by Google

hydrazons fast quantitativ abgeschieden worden (0,464 g Hydrazon aus dem Versuche IV); nach dem Umkrystallisieren aus 15 prozentigem Alkohol schmolz es bei 190 bis 191° (nach Neuberg und Marx 191°).

Cyanidinchlorid, $C_{15}H_{11}O_6Cl$.

Das Spaltungsprodukt des Idaeins krystallisiert aus heißer Salzsäure in langen, glänzenden, braunroten Nadeln, bei der Abscheidung aus einem Gemisch von Alkohol mit dem halben Volumen 7 prozentiger Salzsäure in sehr spitzwinkligen rhombenförmigen Blättchen. Im Exsiccator und bei 50° im Hochvakuum zeigt die Substanz keinen Gewichtsverlust; beim Eintauchen in ein Bad von 220° schmilzt sie sofort.

Durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser, die Schwerlöslichkeit in Salzsäure und Schwefelsäure, das Verhalten gegen Alkalien und gegen Metallsalze und durch die übrigen von Willstätter und Everest angegebenen Merkmale haben wir das zuckerfreie Derivat des Idaeins mit dem Cyanidin identifiziert. Die Beschreibung kann nur wenig ergänzt werden.

Das Cyanidin isomerisiert sich schon in der Kälte mit erheblicher Geschwindigkeit zur Pseudobase, wenn die alkoholisch-wäßrige Lösung sehr stark verdünnt wird.

Von Zinkpulver und Essigsäure oder Hydrosulfit wird Cyanidin leicht reduziert, aber anders als beim Idaein kehrt die Farbe durch Oxydation mit Luft oder Wasserstoffsuperoxyd nicht zurück; beim Versetzen mit Alkali oxydiert sich das Reduktionsprodukt zu einer blauen, an der Luft allmählich braun werdenden Lösung, die kein Cyanidin enthält.

Die Eisenchloridreaktion ist in alkoholischer Lösung blau und beständig, in verdünntem Alkohol violett und ganz unbeständig. Die alkoholische Cyanidinlösung gibt beim Versetzen mit Alaun und viel Wasser eine schön violette Lösung, die sich in einigen Stunden verfärbt. Unter denselben Bedingungen entsteht mit Wismutnitrat

Digitized by Google

eine violettrote Lösung, mit Kupfersulfat ein Niederschlag von stumpfer roter Farbe.

Analyse. Willstätter und Everest haben ihre Analyse des Cyanidins mit der Bemerkung veröffentlicht, daß eine eingehendere Nachprüfung erforderlich sei. Die Zahlen verschiedener Bestimmungen differierten; die Erklärung ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß das Cyanidinchlorid in verschiedenen Zuständen der Trocknung zur Analyse gelangt ist.

Die Substanz verliert im Vakuum der Quecksilberpumpe erst bei 100° ein Molekül Krystallwasser.

Bestimmungen mit der im Hochvakuum bei 50° getrockneten Substanz.

I. 0,1491 g (aus Salzs. kryst.) gaben 0,2884 CO_2 und 0.0511 H_2O.
II. 0,1817 g (aus Alkohol-Salzs. umkryst.) gaben 0,3512 CO_2 und 0,0635 H_2O.
III. 0,1821 g gaben 0,0746 AgCl (nach Carius).
IV. 0,6982 g verloren bei 105° 0,0357 g.
V. 0,4134 g „ „ 105° 0,0202 g.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$	Gef. I	II	III	IV	V
C	52,86	52,75	52,71	—	—	—
H	3,82	3,84	3,91	—	—	—
Cl	10,43	—	—	10,13	—	—
H_2O	5,29	—	—	—	5,11	4,89

Bestimmungen mit der bei 105° getrockneten Substanz.

I. 0,1605 g gaben 0,9260 CO_2 und 0,0519 H_2O.
II. 0,1565 g „ 0,3200 CO_2 „ 0,0503 H_2O.
III. 0,1509 g „ 0,0655 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl$	Gef. I	II	III
C	55,81	55,40	55,77	—
H	3,41	3,62	3,60	—
Cl	11,01	—	—	10,75

Bei dem Entwässern ist die Farbe des Cyanidinchlorides, die zuvor violettstichig braunrot war, schwarzbraun geworden; es ist jetzt hygroskopisch und nimmt an der Luft die molekulare Menge Wasser wieder auf. In Wasser oder verdünnter Salzsäure löst sich die wasserfreie Substanz mit braunroter Farbe, aber nur für einen

Digitized by Google

Augenblick; von dem Pulver ziehen nämlich dunkle Schlieren weg, aus denen sich rasch die hell braunroten Krystalle des in Wasser unlöslichen Hydrates ausscheiden. Bei schnellem Verdünnen dieser löslichen Modifikation mit mehr Wasser fallen violette Flocken der Farbbase aus.

Das wasserfreie Chlorid ist bis 300° nicht geschmolzen.

Spaltung des Cyanidins durch Alkali.

Cyanidin wird durch Alkalien schon in der Kälte ohne Mitwirkung des Luftsauerstoffs verändert.

Die Lösung in 20 prozentiger Kalilauge (0,01 g Cyanidin in 8 ccm) wird blaugrün, nach einer halben Stunde braungelb und in den folgenden Stunden orangerot. In 50 prozentiger Kalilauge geht der Farbstoff schon in einigen Minuten durch Braungelb in schönes Orange über.

Dabei ist zuerst die Pseudobase entstanden, deren Alkalisalze gelb sind; in der orangefarbigen Flüssigkeit könnte vielleicht eine neue Verbindung existieren, die gleichfalls imstande wäre, mit Säure Cyanidin zurückzubilden, vielleicht ein Produkt hydrolytischer Aufspaltung des Pyronringes. Eine Lösung in 50 prozentiger Kalilauge liefert nach 15stündigem Stehen durch Erwärmen mit Salzsäure Cyanidin zurück, nämlich 70 Prozent der ursprünglichen Menge.

Die Spaltung des Farbstoffs in seine aromatischen Komponenten haben wir durch eine gelinde Alkalischmelze, nämlich durch kurzes Erhitzen bis auf 250° ausgeführt.

0,5 g Cyanidin wurden bei etwa 100° in 8 g Ätzkali und 3 ccm Wasser eingetragen, und die Temperatur im Tiegel rasch in die Höhe gebracht. Bei 210—220° war die Entfärbung vollständig, danach steigerten wir die Temperatur noch einige Minuten lang bis etwa 250°.

Der ätherische Auszug ist mit Bicarbonatlösung in zwei Fraktionen geschieden worden; im Äther blieb das phenolische Spaltungsprodukt zurück, nämlich Phloroglucin, in das Bicarbonat ging Protocatechusäure.

Digitized by Google

Das Phloroglucin krystallisierte in sechskantigen Prismen und sechseckigen Täfelchen vom Schmelzpunkt etwa 210°; der Geschmack, die Eisenchloridreaktion und der Wassergehalt von 22 Prozent bestätigten seine Identität.

Die Protocatechusäure, gereinigt durch das mit Bleiacetat gefällte Bleisalz, bildete nach dem Umkrystallisieren aus Wasser farblose Säulen vom Schmelzp. 198 bis 199°; sie gab mit Eisenchlorid die charakteristische grüne Farbe, die auf Zusatz von Soda in Violett und Rot umschlug.

Schon bei einstündigem Kochen mit 30 prozentiger Kalilauge traten diese beiden Spaltungsstücke auf, Phloroglucin reichlich, Protocatechusäure nur in geringer Menge, da der Abbau der Seitenkette zum Carboxyl noch unvollständig war. Statt der Protocatechusäure war eine leichter lösliche, nicht krystallisierende Säure vorhanden, die sich gegen Bleiacetat und gegen Eisenchlorid wie Protocatechusäure verhielt.

Um zu prüfen, ob bei dieser Spaltung des Cyanidins ein hydroxyliertes Benzophenon — dies wäre Maclurin — als Zwischenprodukt auftritt, haben wir zahlreiche Versuche bei 90—135° ausgeführt. Das Cyanidin wurde in 75prozentige Kalilauge eingetragen und nur wenige Minuten erhitzt, bis die scharlachrote Flüssigkeit sich aufhellte. Das gesuchte Zwischenprodukt entstand nicht; wir beobachteten statt dessen bei Verarbeitung von Cyanin- und Cyanidinpräparaten, die zwar gut krystallisiert, aber nicht vollkommen rein waren, Spuren von Quercetin neben der bedeutenden Menge von Phloroglucin. Vollkommen reines Cyanidin liefert kein Quercetin. Man prüft auf eine Beimischung von gelbem Farbstoff, indem man Anthocyan- oder Cyanidinsalz mit verdünnter Salzsäure und Äther anschüttelt und die erhaltene ätherische Schicht mit Soda extrahiert.

Digitized by Google

IV. Über den Farbstoff der Scharlachpelargonie;

von *Richard Willstätter* und *Elmer K. Bolton.*

Einleitung.

Das Anthocyan der Pelargonie ist zum ersten Male von A. B. Griffiths[1]) untersucht worden. Sein Verfahren für die Isolierung bestand einfach im Erwärmen der Blütenblätter mit 90prozentigem Alkohol und Verdampfen des filtrierten Extraktes zur Trockne; der Rückstand wurde nochmals mit Alkohol behandelt und die Lösung wieder verdampft. Das so erhaltene Pigment sowie eine Acetylverbindung und ein Kaliumsalz desselben hat Griffiths analysiert. Er schreibt dem Farbstoff die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ zu und bemerkt, daß er kein Proteid sei, aber ein Derivat eines solchen sein könne. Mit einigen anderen Blütenfarbstoffen, nämlich von Verbena und Helianthus, hat sich Griffiths beschäftigt, ohne sie zu analysieren; er teilt nur mit, sie seien stickstoff- und schwefelhaltig.

Ohne diese freilich sehr unsicheren Ergebnisse zu berücksichtigen, hat V. Grafe[2]) auf Anregung von H. Molisch eine eingehende und mühevolle Untersuchung des Anthocyans der Scharlachpelargonie im pflanzenphysiologischen Institut zu Wien ausgeführt. Grafe macht den Versuch, Molischs Methode der Mikrokrystallisation von Anthocyanen in einen präparativen Maßstab zu übertragen. Es gelingt ihm, Krystalle des Farbstoffs in größeren Mengen zu erhalten, aber sein Verfahren für die Gewinnung des Anthocyans ist sehr umständlich und ungeeignet, und die Resultate seiner Untersuchung halten der Nachprüfung nicht stand, weder die Beschreibung des Farbstoffs, noch die Analyse und die Abbauversuche.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3959 (1903).

[2]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss., math.-nat. Kl. **120**, 765 (1911).

Digitized by Google

Grafe empfiehlt, das Anthocyan vermittelst seines Bleisalzes zu isolieren; damit wird auf die Lehre verzichtet, die aus Molischs mikroskopischer Krystallisation des Farbstoffs zu entnehmen war. Zwei Farbstoffe werden erhalten; ein krystallisierender, der ein Nichtglucosid sein soll, und ein amorpher von Glucosidnatur. In Wirklichkeit ist eben die krystallisierte Substanz von Grafe ein Glucosid[1]), die amorphe aber nur ein rotgefärbtes Gemisch von Begleitstoffen.

Der krystallisierende Farbstoff ist nach Grafe eine höchst labile Substanz. Er enthält 2 Mol. Krystalleisessig, der leicht abgegeben wird, und entspricht dann der Zusammensetzung $C_{18}H_{26}O_{13}$. Das Präparat gibt eine blauviolette Eisenchloridreaktion und wird mit Alkalien grünrot. Die Substanz soll 3 Carboxyle und zwei Aldehydgruppen enthalten, sie scheint leicht Protocatechusäure abzuspalten und sie liefert in der Kalischmelze Brenzcatechin.

Um den folgenden Angaben nicht vorzugreifen, sei dem nur gegenübergestellt, daß das Anthocyan ein recht beständiger Stoff ist, daß es keine Eisenchloridreaktion gibt und daß es mit Soda in Violett umschlägt. Es enthält weder Carbonyle noch Carboxyle; es liefert weder Protocatechusäure noch Brenzcatechin beim Erhitzen mit Alkalien.

Sein amorphes Anthocyan bezeichnet Grafe in der Zusammenfassung der Abhandlung als Zersetzungsprodukt des krystallisierten; an anderer Stelle[2]) beschreibt er es als ein Monoglucosid, welches gemäß folgenden eigentümlichen Gleichungen in den krystallisierenden Farbstoff übergehen soll:

$$C_{24}H_{40}O_{20} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{34}O_{15}$$
$$C_{18}H_{34}O_{15} - 4H_2O + O_2 = C_{18}H_{26}O_{13}.$$

[1]) Grafe urteilt nach dem Verhalten des Farbstoffs gegen Fehlingsche Lösung. Die kräftige Reduktion derselben erfolgt natürlich erst nach der Hydrolyse des Glucosides durch Säure.

[2]) a. a. O. Seite 795.

Digitized by Google

Die Blüte der Scharlachpelargonie enthält nach unseren Versuchen nur einen einzigen Farbstoff, der Pelargonin genannt werden soll. Er ist ähnlich dem Cyanin zur Bildung gut krystallisierender, schwer löslicher Oxoniumsalze befähigt und wird daher leicht aus den alkoholischen Blütenauszügen in der Form des schönen chlorwasserstoffsauren Salzes gewonnen. Auch in der scharlachroten Blüte ist das Anthocyan in einer solchen Form enthalten, nämlich mit Pflanzensäure verbunden.

Das Pelargonin ist ein Diglucosid von der Zusammensetzung $C_{27}H_{30}O_{15}$; es zerfällt bei kurzem Erwärmen mit Salzsäure in Glucose und die Farbstoffkomponente, die wir Pelargonidin nennen:

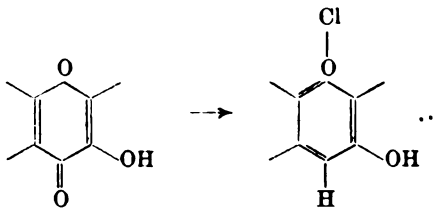
$$C_{27}H_{31}O_{15}Cl + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{11}O_5Cl.$$

Wie die Gleichung zeigt, ist das neue Anthocyanidin von sehr ähnlicher Zusammensetzung wie Cyanidin, es enthält nur ein Atom Sauerstoff weniger. Dieser nahen Beziehung entspricht eine weitgehende Übereinstimmung in den chemischen Merkmalen, nämlich in der Bildung von beständigen Oxoniumsalzen von roter Farbe mit Säuren und in der Bildung von blauen Phenolaten mit den Alkalien. Während Pelargoninchlorid mit Soda nur in die violette Farbe des freien Pelargonins umschlägt, führt die Salzbildung mit Alkalicarbonat bei der zuckerfreien Verbindung, die ein weiteres freies Phenolhydroxyl enthält, über Violett zu Blau. Die Eisenchloridreaktion des Cyanidins fehlt dem Pelargonidin. In neutraler Lösung des Pelargonidins erfährt die Farbbase leicht Isomerisation zu einem farblosen, gut krystallisierenden Carbinol.

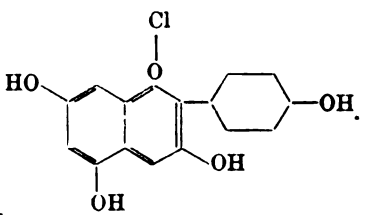
Auch das Verhalten von Pelargonidin und Cyanidin in der Alkalischmelze ist analog; unser Farbstoff liefert dabei Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure. Das Pelargonidin steht daher zum Cyanidin in demselben Verhältnis wie Kämpferol zum Quercetin. In der voranstehenden Arbeit sind Überlegungen mitgeteilt, nach welchen das Cyanidin dadurch aus dem entsprechenden Flavonole

Digitized by Google

hervorgeht, daß dessen hydroxylierter Pyronkern zu einem 3-Oxypyrylium reduziert ist:



Die nahe Verwandtschaft der beiden Anthocyanidine berechtigt uns daher, dem Pelargonidin folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben:



Verarbeitung der Blüten.

Wir haben mit der Blüte der Scharlachpelargonie (Pelargonium zonale, Varietät Meteor) gearbeitet und von 500 Blumentöpfen während des Sommers über 30 kg Blütenblätter geerntet. Um die Mittagsstunde gepflückt, enthielten die Blüten 10—11 Proz. Trockensubstanz; beim Trocknen von Proben im Exsiccator vertiefte sich die Farbe zu Dunkelcarminrot.

Der Farbstoffgehalt der Pelargonie ist hoch; wir bestimmten ihn durch Vergleich des chlorwasserstoffhaltigen alkoholischen Auszugs von 50 g frischen Blüten (Anfang Oktober) mit einer entsprechenden Lösung von reinem Pelargoninchlorid und fanden darin 0,329 bis 0,355 g des Farbstoffs (berechnet als wasserfreies Chlorid). Also enthält 1 kg der Blüten 6,6—7,1 g Pelargonin und die getrocknete Blüte zehnmal mehr.

Die frischen Blüten, ohne Kelche und Staubgefäße, trugen wir in Eisessig ein und zwar je 3 kg in etwa

Digitized by Google

4 Liter; selbst bei monatelangem Stehen in geschlossenen Flaschen blieb die Extraktion sehr unvollständig, so daß wir die Blüten nach dem Absaugen mindestens noch einmal mit der Hälfte der ursprünglichen Menge Eisessig behandeln mußten. Das Filtrat war dunkelrot und zeigte schwache grüne Fluorescenz; mit Äther gab die Lösung einen reichlichen violetten Niederschlag.

Es erwies sich als vorteilhafter, die Extraktion mit 96 prozentigem Alkohol auszuführen; sie erfolgt rascher und vollständiger und liefert den Farbstoff mit einer geringeren Menge von unorganischen Beimischungen. Nach dem Absaugen der alkoholischen Lösung braucht man nur die Blüten nachzuwaschen; es ist unnötig, die Extraktion zu wiederholen. Die Blüten wurden in einigen Tagen entfärbt, dabei verblaßte auch bald die anfangs farbige alkoholische Lösung infolge der Umwandlung des Farbstoffs in seine Pseudobase. Dies ist ohne Einfluß auf die Gewinnung des Pelargonins, denn auch nach einigem Stehen wird durch Zufügen von Chlorwasserstoff das Farbsalz schon in der Kälte vollständig regeneriert. Ein Reduktionsprodukt ist in der fast farblosen Lösung nicht enthalten, durch Einwirkung von Sauerstoff wird die Farbe des angesäuerten Extraktes nicht verstärkt.

Auf Zusatz von Chlorwasserstoff krystallisiert aus einer Probe des alkoholischen Auszugs beim Stehen allmählich eine geringe Menge Pelargoninchlorid aus, beim Versetzen mit Äther fällt aus dem Extrakt die violette Farbbase nieder; beim Einengen nimmt eine Probe der farblosen alkoholischen Lösung dunkelrote Farbe an.

Gewinnung des Farbstoffs.

Aus dem Eisessigextrakt wurde das Rohprodukt von Pelargonin ausgefällt, indem wir je 500 ccm mit 50 ccm alkoholischer Salzsäure und 1 Liter Äther versetzten. Die Abscheidung eines dunkelroten Niederschlags begann sofort und war nach einigen Stunden beendigt. Die

Digitized by Google

zugefügte alkoholische Chlorwasserstoffsäure war beispielsweise 2 prozentig, besser wendet man aber mehr Chlorwasserstoff an (20 prozentige Säure); die Fällung wird dann vollständiger und reiner. Zum Filtrate von der ersten Abscheidung, welche die beste war und zur Reinigung für die Analyse allein angewandt worden ist, fügten wir nochmals 100—200 ccm Äther und ließen die Flüssigkeit zur Vervollständigung der weiteren Ausfällung einen Tag lang stehen. Je nach dem Wassergehalt der Eisessiglösung war auch die zweite Fraktion noch fest und sie war begleitet von farblosen anorganischen Krystallen oder es bildete sich eine flüssige Schicht, die durch Vermischen mit Alkohol und erneute Fällung mit Äther in sirupöse oder feste Form übergeführt wurde. Die Hauptmenge des Pelargonins war mit diesen zwei Fällungen abgeschieden, es war nicht lohnend, noch eine dritte Fraktion auszufällen, die durch anorganische Substanz stark verdünnt wurde.

Die Ausbeute ist beispielsweise mit dem Eisessigextrakt von 570 g Blüten bestimmt worden, die 6,7 g in drei Fraktionen isoliertes Rohchlorid lieferten; durch colorimetrischen Vergleich mit Pelargonin fanden wir den Reinheitsgrad der vereinigten Fällungen = 38,4. Die Ausbeute betrug daher etwa 63 Proz. des Farbstoffgehaltes der Blüten, umgerechnet auf 1 kg frischer Blüten 4,5 g.

Der Reinheitsgrad des Produkts ist günstiger beim Verarbeiten der alkoholischen Auszüge. Sie werden in Mengen von einem Liter mit überschüssiger alkoholischer Chlorwasserstoffsäure (20 ccm von 20 prozentiger Säure) und 2 Liter Äther vermischt und liefern gut filtrierbare flockige Fällungen von carminroter Farbe. Die Filtrate geben mit viel Äther nur noch geringe Mengen von Farbstoff.

Das rohe Pelargoninchlorid kann durch fraktionierte Abscheidung aus salzsäurehaltiger methylalkoholischer Lösung in einem mit Äther beschickten Exsiccator ge-

Digitized by Google

reinigt werden. Rascher führt Umkrystallisieren aus methylalkoholischer Salzsäure zum Ziele und noch besser aus methylalkoholisch-wäßriger Säure. Wir lösten das Chlorid (die weniger reinen Anteile ohne vorangehendes Trocknen) in 2 prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffstoffsäure unter kurzem Kochen, filtrierten in der Wärme von farblosem, unorganischem Rückstande und versetzten die Lösung mit einem Viertel oder Fünftel ihres Volumens von 10 prozentiger wäßriger Salzsäure. Das Glucosid erlitt in der sauren Lösung keine Zersetzung, auch nicht bei längerem Stehen. Beim Abkühlen krystallisiert das Pelargoninchlorid aus in schönen langen, sehr dünnen Nadeln. Aus der Mutterlauge gewannen wir beim langsamen Verdunsten des Methylalkohols weitere Fraktionen, die fast ebenso rein waren wie die erste. Für die meisten Versuche ist die Umkrystallisation aus chlorwasserstoffhaltigen alkoholischen Lösungen mehrmals wiederholt worden.

Analyse und Beschreibung von Pelargoninchlorid.

Für die Analyse diente ein zweimal (Präparat A) und ein viermal (Präparat B) umkrystallisiertes Präparat, mit methylalkoholischer Salzsäure von der bei der Krystallisation angewandten Konzentration gewaschen. Die lufttrocknen Präparate verloren 4 Mol. Krystallwasser im Exsiccator und zeigten im Vakuum bei 50° keine Gewichtsminderung. Die Zahlen deuten indessen darauf hin, daß die Trocknung nicht vollkommen war und daß sie zweckmäßig bei höherer Temperatur zu vervollständigen wäre. Das wasserfreie Glucosid war dunkler in der Farbe und sehr hygroskopisch.

Präparat A: 0,9809 g verloren 0,0913 H_2O.
„ B: 0,8034 g „ 0,0799 H_2O.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{27}H_{31}O_{15}Cl.4H_2O$	I	II
$4H_2O$	10,25	9,31	9,95

Digitized by Google

Präparat A: I. 0,1086 g gaben 0,2030 CO_2 und 0,0494 H_2O.
II. 0,2042 g „ 0,3812 CO_2 „ 0,0924 H_2O.
III. 0,2088 g „ 0,0473 AgCl.[1])
„ B: IV. 0,1927 g „ 0,3568 CO_2 und 0,0922 H_2O.
V. 0,1355 g „ 0,2519 CO_2 „ 0,0645 H_2O.
VI. 0,1549 g „ 0,0330 AgCl.[1])
VII. 0,1827 g „ 0,0411 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$	Gef. I	II	III	IV	V	VI	VII
C	51,37	50,98	50,91	—	50,50	50,70	—	—
H	4,95	5,09	5,06	—	5,36	5,33	—	—
Cl	5,62	—	—	5,60	—	—	5,27	5,56

Das Pelargoninchlorid scheidet sich aus der methylalkoholischen Salzsäure als scharlachrote Krystallisation haarfeiner Nadeln aus. Beim Drücken in der Reibschale nimmt das Pulver grünlichen Metallglanz an. Die wasserfreie Substanz erweicht bei 175° und zersetzt sich unter Schmelzen bei etwa 180°.

Das Pelargonin besitzt ziemlich hohes Drehungsvermögen, das in orangerotem Licht und bei großer Verdünnung auch in Natriumlicht bestimmt werden konnte; die Rotationsdispersion ist bedeutend.

Lösung in 0,1 prozentiger Salzsäure; c = 0,0515; t = 19,5°. 1 dm-Schicht; $\alpha_D = -0{,}15°$.

$$[\alpha]_D = -291°. \quad [M]_D = -1837°.$$

Dieselbe Lösung bei 614 $\mu\mu$; 4 dm-Schicht; $\alpha = -0{,}37°$.

$$[\alpha]_{614} = -180°. \quad [M] = -1133°.$$

Das krystallisierte Chlorid wird von kaltem Wasser merklich gelöst mit Orangefarbe. Dann erfolgt hydrolytische Spaltung, wodurch die Farbe der Lösung in Violett umschlägt. Auch diese Phase ist unbeständig, die Farbbase isomerisiert sich schon in der Kälte zur farblosen Pseudobase, rasch beim Arbeiten mit sehr verdünnten Lösungen.

Haltbar sind hingegen die alkoholischen Lösungen. In Methylalkohol ist die Substanz in der Kälte beträcht-

[1]) Im offenen Gefäß aus einer Lösung in 3 prozentiger Salpetersäure nach Zerstörung des Farbstoffs gefällt.

Digitized by Google

lich, in der Wärme leicht löslich und sie krystallisiert daraus; die gelbrote Lösung zeigt sehr deutliche grünlichgelbe Fluorescenz, die für das Pelargonin charakteristisch ist. Schwerer löst sich das Chlorid in Äthylalkohol; erhitzt man es mit einer geringen Menge von Alkohol, so erfolgt die glatte Umwandlung in das unten beschriebene basische Chlorid.

In verdünnter Salzsäure, schon von 2 und 1 Proz., ist Pelargonin schwer, in 5 prozentiger sehr schwer löslich, in der Hitze aber leicht mit orangeroter Farbe. Nur bei den niedrigeren Prozentgehalten der Säure unterbleibt in der Wärme die Hydrolyse des Glucosides.

Auch in 7 prozentiger Schwefelsäure ist die Löslichkeit in der Kälte sehr gering, in der Wärme bedeutend. Das Sulfat scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln aus. Ähnlich krystallisieren Nitrat und Oxalat, die auch schwer löslich sind. Ein Pikrat haben wir noch nicht erhalten.

Mit Eisenchlorid gibt Pelargonin keine charakteristische Reaktion, die Farbe wird nur etwas mehr rötlich braun; auch Alaun ist ohne Einfluß.

Mit Soda entsteht eine violette Lösung, die allmählich über ein grünliches Rot in Gelb umschlägt; auch Natronlauge oder Ammoniak bewirken diese Erscheinung, aber raschere Farbänderung. Durch Calciumcarbonat, Natriumacetat und auch Bleiacetat wird die violette Farbbase gefällt. Nur in alkoholischen Lösungen des Pelargoninchlorides rufen Alkalien, z. B. ein Tropfen Natronlauge oder Kaliumacetat, eine schöne blaue Farbe hervor, die beim Verdünnen mit Wasser sofort in Violett umschlägt.

Mit Natriumbisulfit gibt Pelargonin eine farblose, leicht lösliche Verbindung.

Fehlingsche Lösung wird in der Wärme nur in sehr geringem Maße von dem Glucosid reduziert.

Digitized by Google

Basisches Pelargoninchlorid, $(C_{27}H_{31}O_{15}Cl)_2.(C_{27}H_{30}O_{15})$.

Um das basische Chlorid in krystallisiertem Zustand zu erhalten, erhitzten wir 1 g Pelargoninchlorid mit 250—300 ccm Sprit einige Minuten zum Sieden. Ein Teil blieb ungelöst, in violette Flocken verwandelt. Aus dem orangeroten Filtrat schieden sich beim Abkühlen Flocken ab, die aus metallglänzenden, dunkelvioletten, spindelförmigen Nädelchen bestanden. Das neue Salz setzt sich aus 2 Mol. des Chlorides mit einem Mol. der Base zusammen. Im Exsiccator verliert die Substanz Wasser (nicht Alkohol).

I. 0,5928 g, lufttrocken, verloren 0,0537 g.
II. 0,9408 g, „ , „ 0,0938 g.

	Ber. für $(C_{27}H_{31}O_{15}Cl)_2(C_{27}H_{30}O_{15}).12H_2O$	Gef. I	Gef. II
$12H_2O$	10,43	9,06	9,91

I. 0,2164 g, getrocknet, gaben 0,4143 CO_2 und 0,0982 H_2O.
II. 0,1370 g, „ , „ 0,2651 CO_2 „ 0,0659 H_2O.
III. 0,1435 g, „ , „ 0,0213 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $(C_{27}H_{31}O_{15}Cl)_2(C_{27}H_{30}O_{15})$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	52,38	52,21	52,77	—
H	5,00	5,08	5,38	—
Cl	3,82	—	—	3,67

Pelargonin, $C_{27}H_{30}O_{15}$.

Beim Behandeln des Chlorids mit wenig Wasser entsteht allmählich eine dunkelviolette Lösung, die viscös wird und beim Stehen langsam eine gelatinöse Masse bildet. Auch auf Zusatz von Natriumacetat zur schwach salzsauren Lösung fällt die Farbbase amorph aus, in violetten Flocken, die für die Analyse gründlich mit Wasser gewaschen worden sind und dann chlorfrei waren.

I. 0,1102 g gaben 0,2212 CO_2 und 0,0540 H_2O.
II. 0,1809 g gaben 0,3638 CO_2 und 0,0855 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{30}O_{15}$	Gef. I	Gef. II
C	54,52	54,74	54,85
H	5,09	5,48	5,29

Digitized by Google

Das dunkelviolette Pulver von Pelargonin löst sich in Wasser schwer auf und wird dabei in die farblose Pseudobase verwandelt; in Alkohol ist es sehr schwer löslich, in Alkalien sehr leicht mit unbeständiger violetter Farbe.

Pelargoninacetat. Aus der Auflösung der violetten Form in siedender 90 prozentiger Essigsäure krystallisierte das Salz in hellroten feinen Nadeln, die im Vakuumexsiccator mit einem Gewichtsverlust von 9,33 Proz. dunkel braunviolett wurden, wahrscheinlich durch Abgabe von Essigsäure.

0,1183 g, getrocknet, gaben 0,2311 CO_2 und 0,0561 H_2O.

Ber. für $(C_{27}H_{30}O_{15})_2(C_{27}H_{30}O_{15}.C_2H_4O_2)$		Gef.
C	54,05	53,28
H	5,14	5,31

Die angenommene Formel des basischen Salzes haben wir durch Erhitzen der getrockneten Substanz im Hochvakuum mit einer durch flüssige Luft gekühlten Vorlage bestätigt; in dieser kondensierte sich Essigsäure, die mit $^n/_{10}$-KOH bestimmt worden ist.

0,2085 g gab Essigsäure entsprechend 1,2 ccm $^n/_{10}$-KOH.

	Ber.	Gef.
$C_2H_4O_2$	3,26	3,45

Das essigsaure Salz ist in Eisessig in der Kälte fast unlöslich und in Alkohol sehr schwer löslich, an Wasser verliert es die Säure.

Dieses Acetat aus reinem Pelargonin hat zum Vergleich gedient mit dem direkt aus den Eisessigextrakten der Blüte beim Fällen mit Äther erhaltenen und aus Essigsäure umkrystallisierten Produkt, da es nicht gelungen war, das letztere frei von Mineralbestandteilen zu erhalten.

500 ccm des Extraktes wurden mit 750 ccm Äther vorsichtig versetzt und einige Stunden stehen gelassen; dabei schied sich der Farbstoff in gut filtrierbaren violetten Flocken ab. Das Filtrat lieferte mit mehr Äther und

Digitized by Google

bei längerem Stehen eine stark mit anorganischen Substanzen vermischte weitere Fällung.

Die erste Fraktion ist für die Analyse mehrmals aus heißer 70 prozentiger Essigsäure umkrystallisiert worden. Sie bildete ein Netzwerk schöner haarfeiner Nadeln, die beim Trocknen dunkler wurden. Trotz des schönen Aussehens waren die Krystalle unrein; nach zweimaligem Umkrystallisieren war ihre Zusamensetzung 48,26 bzw. 48,66 Proz. C und 4,79 bzw. 4,96 Proz. H, und sie gaben beim Veraschen einen Rückstand von 3,9 Proz. Die Asche enthielt hauptsächlich Natrium, Calcium und etwas Kalium; wir fanden in der getrockneten Substanz 0,8 Proz. Calcium. Durch häufiges Umkrystallisieren konnten wir viel von den mineralhaltigen Beimischungen abtrennen, u. a. Weinstein, der bei Anwendung von reichlichem Lösungsmittel zuerst auskrystallisierte und durch Kaliumbestimmung, Titration mit Kalilauge und Umwandlung in das sekundäre Calciumsalz der Weinsäure identifiziert wurde. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren enthielt die Substanz 50,65 Proz. C und 5,50 Proz. H, war noch immer nicht aschefrei und enthielt noch Weinsäure[1]), allerdings nur wenig. Wiewohl das Präparat nicht die Zusammensetzung des reinen basischen Acetates erreichte, war es essigsaures Salz. Wir destillierten daraus im Bade von 200° unter niedrigem Druck die Essigsäure ab und bestimmten sie mit fast demselben Resultat wie oben.

Das Pelargonin findet sich in der Blüte zwar an Pflanzensäure gebunden, aber die Verbindung dissoziiert im alkoholischen Extrakt und im Eisessig wird sie in Acetat verwandelt.

Das essigsaure Salz hatte V. Grafe in der ange-

[1]) Die Weinsäure wurde in folgender Weise nachgewiesen: wir suspendierten das Acetat in Wasser, fügten ein wenig Natriumacetat hinzu und filtrierten von dem in violetter Form ausgeschiedenen Farbstoff; aus dem Filtrat wurde durch Bleiacetat das weinsaure Salz gefällt.

Digitized by Google

führten Untersuchung schon in den Händen und zwar, wie die veröffentlichten Analysen zeigen, sehr unrein; er hielt es für eine Krystalleisessigverbindung und meinte, die lufttrockne Substanz $C_{18}H_{26}O_{12} + 2C_2H_4O_2$ habe im Exsiccator ihre 2 Mol. Essigsäure verloren.

Hydrolyse des Glucosides.

Zur quantitativen Bestimmung wurde das konstant getrocknete Glucosid 3 Minuten lang mit 15 ccm 20 prozentiger Salzsäure erhitzt; nach dem Abkühlen haben wir das Spaltungsprodukt von der nur wenig gefärbten Lösung abfiltriert und vakuumtrocken gewogen. Die mit Fehlingscher Lösung bestimmte Menge des Zuckers stimmte hinlänglich überein mit der aus dem Drehungsvermögen ermittelten Glucose.

I. 0,1808 g Glucosid gaben 0,0954 g Pelargonidinchlorid und 0,0975 g Glucose (nach Sonntag und Bertrand).

II. 0,1380 g Glucosid gaben 0,0707 g Pelargonidinchlorid und 0,0747 g Glucose (nach Sonntag und Bertrand).

III. 0,2362 g Glucosid gaben 0,1280 g Pelargonidinchlorid und 0,1132 g Glucose ($\alpha = +0{,}48°$ in 50 ccm, $l = 4$).

	Ber. für	Gef.		
	$C_{27}H_{31}O_{16}Cl$	I	II	III
$2C_6H_{12}O_6$	57,11	53,93	51,23	47,93
$C_{15}H_{11}O_5Cl + H_2O$	51,47	52,77	54,13	54,19

Pelargonidinchlorid, $C_{15}H_{11}O_5Cl$.

Das Pelargonin wird in der Kälte selbst von konz. Salzsäure langsam angegriffen; es dauerte bei einem Versuche 26 Tage, bis die Prüfung mit Amylalkohol vollständige Hydrolyse anzeigte. Beim Kochen mit 10 bis 20 prozentiger Salzsäure verlief die Spaltung sehr rasch; das auskrystallisierende Anthocyanidin war aber nie ganz einheitlich, es bestand in der überwiegenden Menge aus derben Täfelchen und in viel geringerer in feinen Nadeln. Die ersteren sind schwer löslich und krystallisieren schon in der Hitze aus, während das Nebenprodukt erst beim Abkühlen unter 70—60° beginnt, sich

Digitized by Google

auszuscheiden, vermischt mit einer weiteren Menge der Tafeln. Um das Hauptprodukt, das Pelargonidin, rein zu erhalten, vollkommen frei von Nädelchen, ist eine umständliche Arbeitsweise erforderlich gewesen.

Wir hydrolysierten 15 g Pelargoninchlorid in Mengen von 3 g mit je 1 Liter 20 prozentiger Salzsäure durch 30 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln. Das Glucosid ging vollständig in Lösung und die Abscheidung seines Spaltungsproduktes begann sofort. Wir filtrierten die Flüssigkeit, ohne sie abzukühlen, von der ersten Krystallisation, bräunlichgelben länglichen Täfelchen (4 g). Das Filtrat ließ beim Abkühlen auf 70° die zweite Fraktion auskrystallisieren (2,7 g), etwas dunkler in der Farbe, neben Täfelchen schon Nadeln enthaltend. Aus der erkalteten Lösung gewannen wir eine dritte Abscheidung (0,8 g) von brauner Farbe, überwiegend aus Nädelchen bestehend.

Die erste Fraktion wurde teilweise umkrystallisiert aus heißer 2 prozentiger Salzsäure und lieferte schöne Prismen (Präparat I der Analyse), zum Teil aus verdünnter Salzsäure durch Zusatz des gleichen Volumens konz. Salzsäure in schwalbenschwanzförmigen Krystallen abgeschieden (Präparat II). Beim Umkrystallisieren verwandelte sich ein Teil der Substanz in ein amorphes Produkt.

Für präparative Zwecke genügt es uns, nach der Glucosidspaltung bis auf 65° abzukühlen und zu filtrieren; dann ist der Hauptmenge des Pelargonidins nur wenig von den Nadeln beigemischt; die Abscheidung aus der Mutterlauge, ein Gemenge, ist nicht beträchtlich (5 Proz. des Glucosides).

Aus den weniger reinen Fraktionen gewannen wir die Nadeln in einheitlichem Zustand, indessen in kleiner Ausbeute, durch teilweises Auflösen der Substanz in 2 prozentiger Salzsäure; der zurückbleibende Anteil bestand in dem prismatischen Pelargonidinchlorid, das

Digitized by Google

leichter lösliche Nebenprodukt krystallisierte auf Zusatz von konz. Salzsäure wieder aus, rein nach wiederholter Vornahme der Operation.

Das lufttrockne Chlorid verlor im Exsiccator und im Hochvakuum bei 50° nicht an Gewicht.

Erstes Präparat: I. 0,1205 g gaben 0,2453 CO_2 u. 0,0432 H_2O.
II. 0,1267 g „ 0,2566 CO_2 „ 0,0449 H_2O
III. 0,1539 g „ 0,0661 AgCl (nach Carius).
Zweites „ IV. 0,1039 g „ 0,2123 CO_2 u. 0,0389 H_2O.
V. 0,1546 g „ 0,0651 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_6Cl$	Gef. I	II	III	IV	V
C	55,46	55,52	55,23	—	55,73	—
H	4,04	4,01	3,97	—	4,19	—
Cl	10,93	—	—	10,63	—	10,44

Die analysierte Substanz hat sich als ein Hydrat erwiesen, das erst bei 105° im Vakuum der Quecksilberpumpe Wasser verliert. Das entwässerte Produkt ist in der Farbe wesentlich verschieden vom Hydrate, es ist braun, hat aber noch den metallischen Reflex der Krystalle behalten. Beim Stehen an der Luft wird es wieder schön rot, chromtrioxydfarbig, indem es die abgegebene Menge Wasser wieder aufnimmt. Das wasserfreie Chlorid löst sich in Wasser stark auf und bildet dabei rasch Krystalle des viel weniger (immerhin beträchtlich) löslichen Hydrates.

0,2492 g, Präparat I bei 50° getrocknet, verloren bei 105° 0,0138 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_5Cl.H_2O$	Gef.
H_2O	5,55	5,54

0,1553 g gaben 0,3337 CO_2 und 0,0507 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_5Cl$	Gef.
C	58,72	58,60
H	3,62	3,65

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird vom Pelargonidin kein Methyl abgespalten.

Im Röhrchen erhitzt, wird die Substanz dunkler, schmilzt aber nicht bis 350°.

Das Pelargonidinchlorid krystallisiert in drei etwas

Digitized by Google

verschiedenen Formen: unter den Bedingungen seiner Gewinnung in länglichen, nicht ganz rechtwinkligen Täfelchen, deren Farbe sich beim Überdecken zu dunklem Rot vertieft; sie sind ähnlich dem Xanthophyll; aus heißer verdünnter Säure in derben rotbraunen, meist gerade abgeschnittenen vierseitigen Prismen; beim Ausfällen durch Zusatz von konz. Salzsäure in scharf ausgebildeten, schwalbenschwanzförmigen Zwillingen, in der Form dem Carotin ähnlich, aber in der Durchsicht unter dem Mikroskop gelbbraun.

Beim Erwärmen mit Wasser löst sich das Chlorid leicht ohne Abscheidung violetter Flocken, denen man beim Cyanidin begegnet, und es bildet eine rote Lösung, die sich in der Wärme allmählich entfärbt; auch in der Kälte beobachten wir die Isomerisation bei viel größerer Verdünnung. Bei kurzem Erhitzen mit Säure kehrt die Pelargonidinfarbe zurück.

Die Löslichkeit in Säuren ist viel beträchtlicher als beim Cyanidin; in kalter verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist Pelargonidin nämlich schwer löslich, aber ziemlich leicht mit orangeroter Farbe beim Erhitzen. Das Sulfat krystallisiert in Nadeln aus.

In Methyl- und Äthylalkohol ist das Chlorid sehr leicht löslich mit etwas violettstichig roter Farbe ohne Fluorescenz; die alkoholischen Lösungen werden von Wasser nicht gefällt. Den sauren Lösungen wird Pelargonidin von Amylalkohol quantitativ entzogen; die rote Farbe im Amylalkohol schlägt beim Schütteln mit Alkaliacetat in Violett um, von Soda wird der Farbstoff wie Cyanidin mit schön blauer Farbe in die wäßrige Schicht übergeführt. Mit Bleiacetat liefert die alkoholische Lösung einen blauen Niederschlag.

Eisenchlorid gibt keine charakteristische Reaktion; die alkoholische Lösung wird nur rötlich braun (Unterschied von Cyanidin).

Fehlingsche Lösung wird in der Wärme merklich reduziert.

Digitized by Google

Bei der Gewinnung des reinen Pelargonidins war das in braunen Nädelchen krystallisierende Nebenprodukt abzutrennen. Wir beobachteten, daß diese Substanz sich aus reinem Pelargonidin beim Kochen mit Salzsäure bildet, aber wir konnten sie nicht in Pelargonidin zurückverwandeln. Die Nädelchen waren in den meisten Beziehungen ähnlich dem Pelargonidinchlorid, aber sie lösen sich in verdünnten Mineralsäuren leichter und sie sind namentlich in Wasser schon in der Kälte leicht löslich mit rotbrauner Farbe, die beim Erwärmen langsam verblaßt. Die lufttrockne Substanz verlor im Exsiccator 6,9 Proz. Wasser und erlitt zum Unterschied von dem beschriebenen Chlorid im Vakuum bei 100° fast keinen Gewichtsverlust. Die Analyse des getrockneten Präparats ergab keinen erheblichen Unterschied von Pelargonidinchlorid (gef. C 57,81, H 3,67).

Pseudobase, $C_{15}H_{12}O_6$.

Wir erhitzten 0,5 g Pelargonidinchlorid mit 600 ccm Wasser; es löste sich und wurde entfärbt, vollständiger, als wir eine kleine Menge von Natriumbicarbonat (0,13 g) zufügten. Das Reaktionsprodukt wurde ausgesalzen und ausgeäthert; beim Umkrystallisieren aus Wasser von 50° bildete es vierseitige, manchmal gerade abgeschnittene, manchmal domatisch begrenzte farblose Prismen, während die Mutterlauge sich stark rötete.

Die lufttrockne Substanz verlor im Exsiccator 13 Proz. Wasser.
0,1378 g gaben 0,3147 CO_2 und 0,0526 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_6$	Gef.
C	62,48	62,28
H	4,20	4,21

Die Pseudobase ist in Alkohol und Äther sehr leicht löslich, in Benzol unlöslich; in kaltem Wasser löst sie sich leicht, in heißem sehr leicht. Beim Stehen in saurer Lösung bildet sie in der Kälte sehr langsam die orangerote Pelargonidinlösung zurück, aus welcher Farbsalz krystallisiert. Beim Erhitzen mit Säure erfolgt die

Digitized by Google

Umwandlung sehr rasch. In Soda löst sich das Carbinol mit hellgelber Farbe.

Im Schmelzpunktsröhrchen rötet sich die Substanz und schmilzt allmählich zu einem dunkelvioletten Öl.

Spaltung des Pelargonidins durch Alkali.

In 50 prozentiger Kalilauge löst sich der Farbstoff tiefblau; die Farbe schlägt sofort über Grün in intensives Gelb um. Schon bei ganz kurzem Aufkochen tritt Zersetzung ein, die alkalische Flüssigkeit wird zuerst orangerot und dann fast farblos. Mit heißer 60 prozentiger Kalilauge gibt Pelargonidin sofort eine orangerote Lösung, deren Farbe schnell verschwindet. Wenn wir die Temperatur nicht über 100° steigen ließen, konnte schon Phloroglucin isoliert werden, die p-Oxybenzoesäure aber erst nach höherem Erhitzen. Wir behandelten 0,5 g Pelargonidinsalz mit 10 g Ätzkali und 3 g Wasser und hielten die Temperatur 2 bis 3 Minuten auf 220°.

Das Reaktionsprodukt ist durch Ausziehen seiner ätherischen Lösung mit Natriumbicarbonat in zwei Fraktionen zerlegt worden; der im Äther hinterbliebene Anteil bestand aus einer Spur Phenol und hauptsächlich aus Phloroglucin, das nach einmaligem Umkrystalllisieren aus Wasser rein vorlag in länglichen sechseckigen Täfelchen, vom Schmelzp. 207—209°. Ihr Krystallwassergehalt betrug 22,05 Proz. (ber. 22,23 für $C_6H_6O_3.2H_2O$); sie gaben die bekannte blauviolette Eisenchloridreaktion.

Die saure Komponente haben wir gleichfalls aus Wasser umkrystallisiert, sie bestand in p-Oxybenzoesäure mit einer kleinen Beimischung von Protocatechusäure. Mit Bleiacetat gab sie nur eine Trübung, aber mit Bleicarbonat entstand das charakteristische Bleisalz der Oxybenzoesäure, das aus heißem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisierte. Die Oxybenzoesäure krystallisierte wasserhaltig in Prismen vom Schmelzp. 202° (anstatt 214°), der Wassergehalt wurde aber nach dem Liegen an der Luft zu niedrig gefunden (7,8 Proz. anstatt ber. für 1 Mol.

Digitized by Google

H_2O 11,45). Mit einem Vergleichspräparat haben wir festgestellt, daß die Krystalle der p-Oxybenzoesäure an der Luft langsam verwittern.

0,0874 g gaben 0,1945 CO_2 und 0,0351 H_2O.

	Ber. für $C_7H_6O_3$	Gef.
C	60,84	60,69
H	4,39	4,49

Eine zweite Krystallisation aus der wäßrigen Mutterlauge gab deutlich die Reaktionen der Protocatechusäure: die Grünfärbung mit Eisenchlorid, die Fällung mit Bleiacetat.

Unsere Beobachtungen entsprechen den Angaben, die A. G. Perkin[1]) hinsichtlich der Spaltung des Apigenins gemacht hat; auch in diesem Falle war die erwartete Oxybenzoesäure von etwas Protocatechusäure begleitet.

Absorptionsspektra.

a) *Pelargoninchlorid in wäßriger Säure.* Vom getrockneten Chlorid wurden 0,025 g in 100 ccm 0,5 prozentiger Salzsäure gelöst, d. i. 1 Mol in 2500 Litern.

Die Absorption besteht in einem breiten Bande, das namentlich auf der einen Seite, im Grün, unscharf ausläuft; es reicht weniger weit in Grün hinein als die Absorption des Cyaninsalzes. Die violette Region ist verdunkelt, besonders an der Grenze des sichtbaren Gebietes.

Schicht: 2,5 mm 536 .. 530 — 458 .
„ 5 mm 547 . 542 — 447 ..

b) *Pelargonidinchlorid in Alkohol.* 0,007 g in 50 ccm Alkohol, d. i. ungefähr 1 Mol in 2500 Litern.

In der 2,5 mm-Schicht ist die Absorption sehr unscharf, besser begrenzt in der stärkeren Schicht. Das Spektrum weist wie beim Cyanidin ein Band vom Gelb bis hinein ins Blau auf; außerdem ist eine kräftige Absorption beobachtet worden, welche das Indigblau ein-

[1]) Journ. Chem. Soc. 71, 805 (1897).

Digitized by Google

nimmt und in Violett hineinreicht. Der blaue Lichtstreifen zwischen den beiden starken Bändern ist etwas verdunkelt. Eine derartige Absorption gegen Violett hin ist (mit unserem Gitterspektroskop von geringer Dispersion) bei den übrigen Anthocyanidinen noch nicht beobachtet worden. Es wird beabsichtigt, die Messungen der Spektra durch photographische Aufnahmen zu ergänzen.

Schicht in mm	2,5	5	10
Band I	579..569 — 491..483	588..576 — 471	586..583 —
Band II	448..442	448 —	

V. Über ein Anthocyan des Rittersporns;

von *Richard Willstätter* und *Walter Mieg.*

Einleitung.

Die violette Blüte von Delphinium Consolida L., die früher officinell war und die noch unter dem Namen „Flores Calcatrippae" im Handel vorkommt, enthält ein Anthocyan, das sich in einer wichtigen Eigenschaft vom Cyanin unterscheidet. Es ist nicht fähig, sich in seiner neutralen Lösung zu einer farblosen Pseudobase zu isomerisieren. Es war eine Absicht dieser Untersuchung, zu prüfen, ob dieser Unterschied im Verhalten durch eine wesentliche Verschiedenheit der Konstitution bedingt ist. Dabei hat es sich gezeigt, daß die Isomerisation nur bei dem Glucoside unterbleibt und daß sie bei seinem zuckerfreien Spaltungsprodukt in derselben Weise erfolgt wie bei dem Farbstoff der Kornblume. Das neue Anthocyanidin ist dem Cyanidin nahe verwandt. In den violetten Blüten anderer Delphiniumarten beobachten wir ein Anthocyan, wahrscheinlich ein anderes Glucosid des-

Digitized by Google

selben Anthocyanidins, welches im Gegensatz zu unserem Farbstoff die Isomerisationserscheinung zeigt.

Die Untersuchung einer violetten Blüte bietet ein Mittel, um die Ansicht zu prüfen, die in der ersten Abhandlung dieser Reihe hinsichtlich mancher Variationen der Blütenfarben geäußert worden ist. Als Verbindungsformen eines einzigen Anthocyans können rote, violette und blaue Blütenfarben auftreten, die rote bei Anwesenheit von überschüssiger Säure und die blaue in hinlänglich alkalischem Zellsaft, während die violette Modifikation neutral und als inneres Salz zu erklären ist. Sie liegt dem roten Farbsalz zugrunde als seine Farbbase, dem blauen als seine Farbsäure.

Um den Farbstoff des Rittersporns, der als Delphinin bezeichnet werden soll, in derjenigen Form kennen zu lernen, in der wir ihn in der Blüte antreffen, haben wir ihn ohne Anwendung chemischer Mittel isoliert und gereinigt. Das ist in diesem besonderen Falle möglich gewesen, weil sich gerade das Delphinin durch seine Beständigkeit in neutraler Lösung auszeichnet. Der Farbstoff, in den üblichen organischen Solvenzien sowie in Wasser unlöslich, läßt sich mit verdünntem Alkohol ausziehen und aus dem Extrakte durch Zusatz von Alkohol ausfällen, freilich stark verdünnt durch Begleitstoffe, die seine Krystallisation verhindern. Wenn man die violette Modifikation des Delphinins einer langen Folge von Reinigungsvornahmen unterwirft, so kommt man zu dem Ergebnis, daß sie keinen Mineralbestandteil enthält. Es liegt in der Tat die neutrale Form vor, deren Farbe mit Alkalien, schon mit Bicarbonat, in blau, mit Säure, schon mit Essigsäure, in rot umschlägt.

Für präparative Zwecke ist das geschilderte Verfahren unzweckmäßig. Es ist vorteilhafter, die Isolierung auf das schon mitgeteilte Klassenmerkmal der Anthocyane zu gründen, auf ihre Fähigkeit, gut krystallisierende Oxoniumsalze zu bilden, von denen manche schwer löslich sind. Die getrockneten Blüten werden

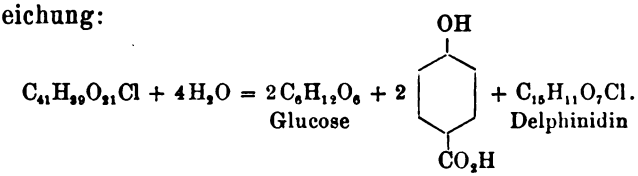
Digitized by Google

mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahiert und das Chlorid mit Äther ausgefällt. Die Reinigung des Rohproduktes geschieht durch vorsichtiges Erhitzen mit verdünnter Säure. Ohne dabei das Glucosid anzugreifen, kann man seine kolloidalen Begleitstoffe so weit hydrolysieren, daß ihre lösende Wirkung sich sehr vermindert. Dann gelingt es, das Delphinin aus verdünnt salzsaurer Lösung mit stärkerer Salzsäure auszufällen und es krystallisiert zu erhalten, obwohl es an Krystallisationsvermögen hinter den übrigen Anthocyanen, die wir kennen gelernt, weit zurücksteht.

Die Zusammensetzung des Delphinins ergibt sich aus der Analyse seines schönen Chlorides und aus seinem Zerfall bei der Hydrolyse; sie wird mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Formel $C_{41}H_{38}O_{21}$ ausgedrückt, die Molekulargröße ist also beträchtlich, nämlich die des wasserfreien Chlorides 866. Das Delphinin ist wie Cyanin ein Diglucosid. Es besitzt sehr hohes Drehungsvermögen und bedeutende Rotationsdispersion; das molekulare Drehungsvermögen variiert in rotem Lichte bei verschiedenen Wellenlängen von -12000 bis $-21000°$.

Bei kurzem Kochen mit 20prozentiger Salzsäure liefert das Glucosid neben 2 Mol. Traubenzucker das Anthocyanidin, welches wir Delphinidin nennen, und daneben 2 Mol. p-Oxybenzoesäure. Diese Besonderheit seines Aufbaues, vorläufig ohne Analogie bei den untersuchten Anthocyanen, haben wir an Präparaten aus verschiedenen Ernten (von den Jahren 1911 und 1913) festgestellt. Es ist wahrscheinlich, daß die Oxybenzoesäure nicht an ein Hydroxyl des Delphinidins, sondern, ähnlich wie die Benzoesäure im Populin, an den Glucoserest gebunden ist.

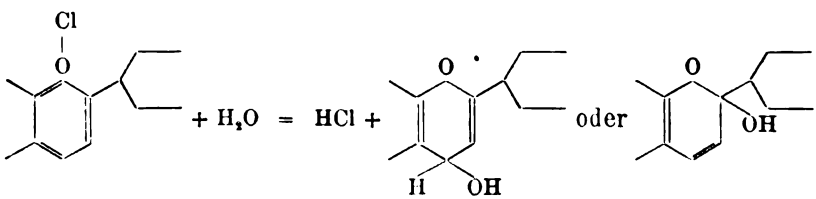
Die Spaltung des Anthocyans verläuft nach der Gleichung:



Digitized by Google

Auch das Delphinidin ist in der Form seines krystallisierten salzsauren Salzes analysiert worden. Dabei kam uns die in der zweiten und dritten Abhandlung mitgeteilte Erfahrung hinsichtlich der festen Bindung des Wassers in diesen Farbsalzen zustatten. Die Zusammensetzung ist für Delphinidin so wie für Cyanidin nur dann richtig zu erkennen, wenn man die Trocknung im Hochvakuum bei 105° ausgeführt hat.

Das Delphinidinchlorid entspricht der Formel $C_{15}H_{11}O_7Cl$, es unterscheidet sich demnach nur durch den Mehrgehalt von einem und von zwei Sauerstoffatomen vom Cyanidin und vom Pelargonidin. Infolge der größeren Zahl von Hydroxylen ist seine Farbe intensiver und viel mehr blaustichig. In seinen chemischen Merkmalen steht es dem Cyanidin nahe. Es ist eine chinoide Oxoniumverbindung, die mit Alkalien blaue, mit Säuren sehr beständige (auch bei höherer Temperatur im Vakuum nicht dissoziierende) rote Salze bildet und die sich in neutraler Lösung in eine farblose Pseudobase von der Formel $C_{15}H_{12}O_8$ verwandelt. Das Wesen dieses Vorgangs wird durch das Schema ausgedrückt:



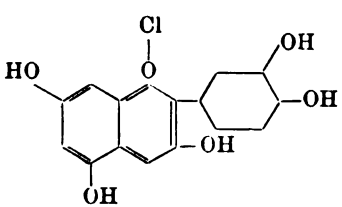
Die Isomerisation erfolgt bei den Oxoniumbasen dieser Gruppe mit ungleicher Leichtigkeit, vielleicht abhängig von der Festigkeit, welche in den neutralen (violetten) Formen die innere Salzbindung besitzt.

Die Spaltung des Delphinidins durch konz. Kalilauge beginnt schon beim Kochen einzutreten, die Bildung einer Phenolcarbonsäure bei dem Zerfall wird aber erst über 200° vollständig. Leider hat unser Material nicht hingereicht, um die beiden Spaltungsprodukte in reiner

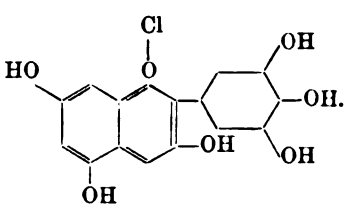
Digitized by Google

Form zu isolieren. Als eine Komponente des Moleküls haben wir Phloroglucin erhalten. Das zweite Zerfallprodukt besteht sehr wahrscheinlich in Gallussäure, die analog wie Protocatechusäure und p-Oxybenzoesäure aus den um ein und zwei Sauerstoffatome ärmeren Farbstoffen gebildet wird. Die Gallussäure verlor aber bei der ziemlich hohen Bildungstemperatur schon zum Teil Kohlensäure und war daher mit Pyrogallol vermischt. Ihre Identität wird indessen auch durch die Untersuchung einiger anderer Anthocyanidine bestätigt, nämlich des Önidins, Myrtillidins und Malvidins, die als Methylderivate des Delphinidins erkannt worden sind.[1]) Bei der Alkalischmelze hat man zwar in den verschiedenen Fällen die Schwierigkeit, die Gallussäure oder die methylierte Gallussäure rein zu erhalten, allein die Reaktionen lassen keinen Zweifel an der Natur der sauren Komponente.

Wie also die Spaltung des Delphinidins ergibt, ist der Unterschied in seiner Zusammensetzung gegenüber dem Cyanidin nur dadurch bedingt, daß der eine Farbstoff die Brenzcatechingruppe, der andere den Pyrogallolrest enthält. Daher ist dem Delphinidin mit großer Wahrscheinlichkeit eine Konstitutionsformel zuzuschreiben, welche die Analogie mit dem Cyanidin[2]) und die Differenz in der Zusammensetzung ausdrückt:



Cyanidinchlorid



Delphinidinchlorid

[1]) Vgl. die VI., VII. und VIII. Abhandlung.

[2]) Siehe III. Abhandlung.

Digitized by Google

Gewinnung des Delphinins.

Isolierung mit verdünntem Alkohol.

Während andere Blütenfarbstoffe sich leicht isomerisieren und daher mit neutralen Lösungsmitteln keine haltbaren Extrakte geben, zeigen die wäßrig-alkoholischen Auszüge der in getrocknetem Zustand rotvioletten Rittersp ornblüten große Beständigkeit. Das erste Verfahren für die Isolierung des Farbstoffs beruht auf seiner Löslichkeit in wasserhaltigem Alkohol und seiner Unlöslichkeit sowohl in hochprozentigem Alkohol wie in Wasser.

Um das Filtrieren von der aufquellenden Pflanzensubstanz zu erleichtern, vermischen wir das Blütenmehl in Mengen von 2 kg mit gewaschenem und getrocknetem, ziemlich grobem Sand und tragen es in der Reibschale in 5,5 Liter verdünnten Alkohols ein (1 Vol. Wasser mit $1^1/_2$ Vol. 96 prozentigem Sprit). Nach 10 Minuten füllen wir den gleichmäßigen Brei auf die früher beschriebene Steinzeugnutsche und saugen mit dem Maschinenvakuum den Extrakt ab. Zur Verdrängung der vom Pulver zurückgehaltenen Flüssigkeit genügt es, mit 1,5 Liter desselben Lösungsmittels nachzuwaschen; der Rückstand auf der Nutsche ist sehr arm an Farbstoff. Das Filtrat ist tiefviolett. Beim Vermischen mit dem gleichen Volumen 96 prozentigen Alkohols fällt daraus der Farbstoff als teigige dunkelgefärbte Masse. Die Mutterlauge wird dekantiert und der Niederschlag durch Anreiben mit absolutem Alkohol in pulvrige Form gebracht. Die Ausbeute betrug 580 g aus 30 kg trocknen Blüten, der Reinheitsgrad ungefähr 14—15 Proz.

Die Reinigung dieses Produktes ist langwierig. Wir nehmen es in Portionen von gegen 200 g mit dem Sieben- bis Achtfachen von 50 prozentigem Alkohol auf; beim Schütteln während einiger Stunden hinterblieb ein farbschwacher Anteil, von welchem die Lösung mit Hilfe des Bols der Jouan-Zentrifuge getrennt wird. Den Farb-

Digitized by Google

stoff fällen wir mit Alkohol, und zwar mit wenig mehr als dem Volumen der Lösung, wieder aus. Es war zweckmäßig, dieses Verfahren zu wiederholen und beim zweiten Male mit verdünnterer Lösung zu arbeiten, nämlich mit 20 Tln. von nur 40prozentigem Alkohol. Die neue Fällung betrug noch 240 aus 580 g, ihr Reinheitsgrad ist auf etwa 28—29 gestiegen.

Der störende Einfluß der Beimischungen tritt nun so weit zurück, daß sich die Reinigung durch Behandeln mit Wasser vervollständigen läßt, während das Rohprodukt darin noch leicht löslich war. Das feine Pulver trägt man unter Rühren in das Sechsfache von Wasser ein; die Hauptmenge des Delphinins bleibt ungelöst und wird mit der Zentrifuge von der entstandenen Lösung getrennt. Der in das Wasser übergegangene farbschwächere Anteil kann durch Aussalzen mit Chlornatrium zurückgewonnen werden. Die Behandlung ist noch ein- bis zweimal zu wiederholen, und zwar, da das Produkt je reiner, desto weniger löslich, mit steigenden Mengen von Wasser, 10—20 Teilen.

Die aufeinander folgenden Fällungen aus verdünntem Alkohol und Behandlungen mit Wasser lieferten die violette Form des Delphinins in einer höheren Stufe der Reinheit, nämlich 50,5 g vom Reinheitsgrad 75. Es hat sich nach einer längeren Folge der Reinigungsoperationen gezeigt, daß der Farbstoff frei von Säure und fast frei von Mineralbestandteilen erhalten wird, daß er also die Farbbase ist oder genauer ein inneres Salz derselben. Ein solches Präparat hinterließ beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,5 Proz. Asche als Sulfat.

Für präparative Zwecke ist es vorzuziehen, an einem früheren Punkte, nämlich nach einer Reinigung mit verdünntem Alkohol und einer mit Wasser das Präparat in sein Chlorid umzuwandeln und dieses aus verdünnter Salzsäure mit stärkerer auszufällen. Wir lösten die violette Form mit dem 20fachen von 0,2prozentiger Salzsäure und versetzten die filtrierte Flüssigkeit mit 20prozentiger

Digitized by Google

Säure. Das ausgeschiedene Chlorid war rein genug zur Überführung in den krystallisierten Zustand.

Isolierung in Form des Chlorides.

Die Gewinnung läßt sich abkürzen, wenn man von Anfang an mit dem Chlorid des Farbstoffes arbeitet; die Gewinnung beruht dann im wesentlichen auf der Schwerlöslichkeit des Salzes in Chlorwasserstoffsäure.

Das Delphinin wird zu diesem Zwecke mit wasserhaltiger alkoholischer Salzsäure ausgezogen; da das Blütenpulver bei der Einwirkung von Alkohol nicht aufquillt, fällt das Verdünnen mit Sand fort, so daß große Chargen bewältigt werden können.

Unser Ausgangsmaterial für dieses Verfahren waren trockne Rittersporнblüten von schön violetter Farbe. 3 kg des Mehles schüttelten wir eine halbe Stunde lang in einer Pulverflasche von 15 Liter Inhalt mit 10 Liter alkoholischer Salzsäure, nämlich einem Gemisch aus 7,5 Liter 96prozentigem Alkohol, 1,5 Liter konz. Säure und 1 Liter Wasser. Der Extrakt wurde auf der Steinzeugnutsche abgesaugt, und die ziemlich vollständig erschöpfte Masse mit 3 Liter desselben Lösungsmittels nachgewaschen. Das Volumen des Filtrates, das intensiv rot, aber von etwas brauner Nuance war, betrug 9 Liter; mit dem gleichen Volumen Äther fällten wir das Chlorhydrat als dickes Öl aus. Nachdem es durch Anreiben mit absolutem Alkohol entwässert worden, lösten wir das Rohprodukt in 1,5 Liter Holzgeist und schieden das Farbsalz in Form eines hellroten Pulvers wieder ab durch Zusatz von 3 Liter absoluten Alkohols und ferner von 2 Liter Äther.

Während der Methylalkohol bei dieser ersten Umfällung noch die gesamte Menge in Lösung brachte, hinterblieb bei der Wiederholung des Verfahrens eine beträchtliche Menge von farbschwachem Rückstand; auch blieb jedesmal viel farblose Beimischung in der Mutterlauge. Die Löslichkeit des Produktes in Methyl-

Digitized by Google

alkohol, bedingt durch die dem Farbstoff anhaftenden Beimischungen, nahm vom einen zum anderen Male erheblich ab. Das Produkt der ersten Umfällung nahmen wir, diesmal unter Erwärmen, in 1 Liter Methylalkohol auf und schieden es nach dem Filtrieren mit 1,5 Liter absolutem Alkohol und etwas Äther von neuem ab.

Auch in diesem Zustand ist der Farbstoff noch nicht so rein, daß zur weiteren Reinigung schon die Schwerlöslichkeit in Salzsäure ausgenützt werden könnte. Das Delphininchlorid wird zwar aus wäßriger oder sehr verdünnter salzsaurer Lösung schon durch geringen Zusatz von Salzsäure schön ausgefällt; bei unserer Darstellung gelang es aber selbst nach den beschriebenen Umfällungen nur auf eine besondere Weise, die Fällung herbeizuführen. Wenn man einige Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmt und zwar so gelinde, daß das Glucosid nicht zersetzt wird, so vermindert sich die lösende Wirkung der Beimischungen, indem wahrscheinlich hochmolekulare kolloide Stoffe hydrolysiert werden; das Delphininchlorid fällt sodann aus der salzsauren Lösung aus. (Vgl. analoge Beobachtungen bei der Isolierung von Cyanin aus der Rose in der II. Abhandlung.)

Die mehrmals aus Methylalkohol umgefällte, über Schwefelsäure getrocknete Substanz lösen wir in 250 ccm heißer 2 prozentiger Salzsäure auf und erwärmen sie eine halbe Stunde auf dem Wasserbad in einem geräumigen Becherglase. Anfangs schäumt die Flüssigkeit stark. Nach dem Erkalten bedarf es eines Zusatzes von etwa 1,3 Liter 10 prozentiger Salzsäure, um den größten Teil der Substanz in hellroten Flocken abzuscheiden (16 g). Vor dem Krystallisationsversuche haben wir dieses Präparat nochmals in kaltem Methylalkohol unter Schütteln gelöst, und zwar in 400 ccm, und es mit absolutem Alkohol ($^1/_2$ Liter) und einem Mehrfachen von Äther als voluminöses Pulver niedergeschlagen (12—13 g).

Digitized by Google

Krystallisation.

Das Delphinin zeigt sehr wenig Neigung zur Krystallisation, sie gelang uns nur unter besonderen Bedingungen, am besten beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure.

Wir erwärmten 6 g des ziemlich reinen amorphen Chlorides mit 400 ccm 3 prozentiger Salzsäure im offenen Becherglase eine bis anderthalb Stunden unter häufigem Umrühren. Dabei verwandelte sich die Substanz, indem sie erweichte und zum kleineren Teile in Lösung ging, allmählich und zum Schlusse vollständig in Krystalle, Aggregate von Täfelchen und Prismen. Sie wurden noch heiß abfiltriert und mit warmer 3 prozentiger Salzsäure gewaschen. Ein geringer Teil der Substanz verdarb beim Erhitzen mit der Salzsäure und blieb in der Wärme in ihr gelöst. Spaltung des Glucosides fand nicht in beträchtlichem Maße statt; eine Probe der Krystalle gab aus saurer Lösung nichts an Amylalkohol ab, eine Beimischung von Delphinidin war also nicht darin enthalten, wohl aber in der Mutterlauge. Vermehrten wir die Menge der Salzsäure, so sank die Ausbeute, aber die Ausbildung der Krystalle wurde besser.

Je nach dem Reinheitsgrade des amorphen Präparates ließen sich 30 bis über 70 Prozent desselben an Krystallen erzielen. In dem beschriebenen Beispiel betrug die Ausbeute 2,5 g oder ein wenig mehr, also aus 3 kg Rittersporнblüten 5 g, wozu bei der Verarbeitung der verschiedenen Mutterlaugen noch weitere 3—4 g etwas weniger reiner Substanz kamen. Der Gehalt der trocknen Blüten an Delphinin (als Chlorid berechnet) betrug 16,8 g im Kilogramm zufolge der colorimetrischen Bestimmung; diese ist allerdings nicht genau, da die Extrakte und die Lösungen des reinen Farbstoffs in der Nuance etwas verschieden waren.

Analyse.

Mit der aus der hydrolytischen Spaltung des Glucosides abgeleiteten Formel $C_{41}H_{38}O_{21}$ lassen sich die Er-

Digitized by Google

gebnisse der Analyse nur in Einklang bringen, wenn man annimmt, daß die getrocknete Substanz noch 2 Mol. Wasser gebunden hält, die selbst im Xylolbad im Vakuum der Gaedepumpe nicht abgegeben werden.

Die aus verdünnter Salzsäure erhaltenen Krystalle des Chlorides verlieren schon im Exsiccator Wasser, wahrscheinlich 10 Mol.; für die Elementaranalyse ist die Trocknung unter tiefem Druck im Acetonbad vervollständigt und die hygroskopisch gewordene Substanz aus dem Trocknungskölbchen in das Schiffchen gewogen worden.

Bei der Analyse dieses Farbsalzes ist ein Umstand störend, es verliert zugleich mit der großen Menge von Krystallwasser einen Teil der Salzsäure, während nach dem Entwässern auch bei höherer Temperatur kein Chlorwasserstoff mehr abgegeben wird. Das getrocknete Chlorid zeigt einen geringeren Chlorgehalt als das luftkonstante. Es ist deshalb erforderlich, die Ergebnisse der Analyse auf chlorfreie Substanz umzurechnen.

Bestimmungen mit den lufttrocknen Krystallen.

I. 0,2146 g verloren über Schwefelsäure 0,0358 g.
II. 0,5608 g „ „ „ 0,0883 g.
III. 0,1753 g gaben 0,0242 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{41}H_{39}O_{21}Cl.12H_2O$.	Gef. I	Gef. II	Gef. III
$10H_2O$	16,09	16,68	15,75	—
Cl	3,17	—	—	3,42

Bestimmungen mit vakuumtrockner Substanz.

Amorphes Präparat. I. 0,1381 g gaben 0,2685 CO_2 u. 0,0618 H_2O.
„ „ II. 0,1666 g „ 0,0192 AgCl (nach Carius).
Krystalle, erste Darst. III. 0,1598 g gaben 0,3097 CO_2 u. 0,0679 H_2O.
„ zweite „ IV. 0,1479 g „ 0,2890 CO_2 „ 0,0638 H_2O
„ „ „ V.[1]) 0,1494 g „ 0,0158 AgCl (n. Carius).

	Ber. für $C_{41}H_{39}O_{21}Cl.2H_2O$	I	II	III	IV	V
C	52,43	53,02	—	52,86	53,29	—
H	4,62	5,01	—	4,76	4,83	—
Cl	3,78	—	2,85	—	—	2,62

[1]) Diese Analyse ist mit dem nämlichen Präparat ausgeführt wie die Chlorbestimmung der lufttrocknen Substanz.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{41}H_{39}O_{21}.2H_2O$	Gef. (umger. auf chlorfr. Subst.) I	IV
C	54,55	54,62	54,77
H	4,69	5,07	4,89

Beschreibung des Delphinins.

Das Delphininchlorid krystallisiert aus der heißen Lösung in verdünnter Salzsäure in prismatischen, oft domatisch begrenzten Tafeln, die dunkelbraunrot mit mattem Samtglanz erscheinen und in der Durchsicht unter dem Mikroskop blaustichig rote Farbe zeigen. Die Krystalle sind weich, ihr Strich kirschrot.

Die getrocknete Substanz beginnt bei 150—160° zu sintern und schmilzt unter starkem Aufblähen bei 200 bis 203°.

Das krystallisierte Delphininchlorid wird durch Wasser sofort hydrolytisch gespalten unter Abscheidung dunkelvioletter Flocken der Farbbase. Die Löslichkeitsverhältnisse derselben stehen mit der angenommenen Konstitution eines inneren Salzes gut in Einklang. Sie ist nämlich in Wasser und in fast allen organischen Solvenzien unlöslich. Nur in siedendem Methylalkohol löst sich die Substanz, aber auch nur träge, mit blauer Farbe, in Äthylalkohol löst sie sich nicht. Hingegen löst sie sich leicht und zwar schön blauviolett in stark wasserhaltigem Alkohol oder Aceton. Beim Stehen der wäßrig-alkoholischen Lösung unter einer Glocke über Alkohol krystallisiert langsam die violette Form in Rosetten mikroskopischer Nädelchen.

Das Delphininchlorid löst sich in Methylalkohol schon in der Kälte ziemlich leicht, in absolutem Äthylalkohol schwer, auch beim Erwärmen. Die Farbe der alkoholischen Lösungen ist intensiv blaustichig rot; in verdünntem z. B. 50 prozentigem Alkohol geht beim Erhitzen die rotviolette Farbe in einen viel blaueren Ton über, beim Erkalten kehrt die ursprüngliche Nuance wieder.

Die Lösungen des Delphinins und seines Chlorides zeigen bei sehr langem Stehen keine Aufhellung. Der

Digitized by Google

Übergang in eine farblose Pseudobase, der bei den ähnlichen Anthocyanen und beim Delphinidin so leicht eintritt, ist nie beobachtet worden.

In Amylalkohol und anderen organischen Flüssigkeiten ist das Farbsalz unlöslich.

In Salzsäure, aber nur in sehr verdünnter, löst sich das Delphininchlorid, in weniger als 0,5 prozentiger schon in der Kälte leicht, in etwas stärkerer Säure (1—2 prozentiger) nur in der Wärme. Schon aus 2 prozentiger Salzsäure fällt es beim Erkalten vollständig aus, gewöhnlich amorph. Auch in verdünnter Schwefelsäure, schon in einprozentiger, ist die Löslichkeit gering, z. B. gibt die warme 0,03 prozentige Lösung in 7 prozentiger Schwefelsäure beim Abkühlen eine beträchtliche Ausscheidung. Dagegen nimmt konzentrierte Schwefelsäure den Farbstoff leicht mit orangegelber Farbe auf.

Das Delphinin ist in saurer Lösung noch viel blaustichiger rot als Önin, Myrtillin und Althaein, es zeigt viel intensivere Farbe als Cyanin, etwas weniger intensive als die äquivalente Oeninlösung.

Beim Versetzen mit Natriumcarbonat geht die Farbe der sauren Delphininlösung über Violett in tiefes Blau über, das in der Kälte, wenn erheblicher Überschuß von Soda vermieden wird, stundenlang stehen bleibt, beim Erwärmen aber in Grün und endlich in Gelb übergeht. Viel rascher erfolgt diese Änderung mit Alkalihydroxyd. Beim Ansäuern der gelben Lösung kehrt die Anthocyanfarbe nicht zurück.

Durch Bleiacetat wird das Delphinin in indigblauen Flocken quantitativ gefällt.

Eisenchlorid ruft in der schwach salzsauren Lösung intensive Blaufärbung hervor und zwar in wäßriger Flüssigkeit gleich wie in alkoholischer, während bei mehreren anderen Anthocyanen (Cyanin, Althaein) die Eisenchloridreaktion beim Versetzen des Alkohols mit Wasser von Blau in Violett umschlägt. In Alkohol ist

Digitized by Google

die Färbung beständig, in wäßriger Flüssigkeit verschwindet sie bald.

Mit Pikrinsäure entsteht eine schwerlösliche Verbindung, die nicht krystallisiert erhalten wurde, braunrote Flocken.

Natriumbisulfit gibt mit dem Delphinin eine in Wasser sehr leicht lösliche farblose Verbindung, die durch Säure sofort zerlegt wird.

Fehlingsche Lösung wird von dem Glucoside (ohne vorangegangene Hydrolyse) in der Hitze deutlich reduziert.

Drehungsvermögen. Das Delphinin ist sehr stark linksdrehend und zeichnet sich durch hohe Rotationsdisperson aus.

Im weißen Lichte, nämlich mit einer $^1/_2$ Watt-Osramlampe (Abstand 20 cm), fanden wir mit einer Lösung des Chlorides in 0,1 prozentiger Salzsäure bei c = 0,0528 im 1 dm-Rohr: $\alpha = -0{,}65°$, im 0,5 dm-Rohr: $\alpha = -0{,}38°$, entsprechend $[\alpha] = -1231$ und $1439°$.

Mit dem Monochromator konnten wir nur bei einer vierfach verdünnten Lösung (c = 0,0132) im 0,5 dm-Rohr durchleuchten, und zwar nur in rotem Lichte, nicht mehr bei der Linie D.

Bei 656,3 $\mu\mu$ (C-Linie): $\alpha = -0{,}09°$; $[\alpha]_C = -1364°$ ($\pm 150°$); $[M]_C = -12800°$.

Bei 614 $\mu\mu$: $\alpha = -0{,}15°$; $[\alpha]_{614} = -2273°$ ($\pm 150°$); $[M]_{614} = -21330°$.

Absorptionsspektrum. a) Delphininchlorid. Die Delphininlösung enthielt 1 Mol in 2500 Litern, nämlich 0,0184 in 50 ccm 0,25 prozentiger Salzsäure.

Das Spektrum besteht in einem Bande, das gegen Gelb hin in einen sehr breiten Schatten ganz allmählich ausläuft und das auch gegen Blau ziemlich langsam verflacht. Die Absorption unterscheidet sich wesentlich von der des Cyanins dadurch, daß sie nicht in die blaue Region hineinreicht.

Digitized by Google

Schichtdicke

2,5 mm 575 . 538 — — 515 . 495

5 mm 586 . . . 545 — 512 . 490

b) Delphinidinchlorid. Das Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung besteht in einem einzigen dunklen Bande im Gelb und Grün, das bei stärkerer Schicht ziemlich gut begrenzt ist, bei kleinerer Schichtdicke gegen Blau allmählich verflacht.

0,0071 g in 50 ccm Alkohol, d. i. 1 Mol in 2500 Litern.

Schichtdicke

2,5 mm 595 . . 590 — — 529 . 512

5 mm 603 . . 598 — 500 . . 493

0,0014 g in 50 ccm Alkohol, d. i. 1 Mol in 12500 Litern.

2,5 mm 581 . . 546

5 mm 587 . . 583 . . . 550 . 533

Hydrolyse des Delphinins.

Von verdünnter Salzsäure wird das Glucosid selbst bei Siedehitze nur langsam gespalten, von 20 prozentiger aber in wenigen Minuten; doch entzieht sich leicht ein kleiner Teil der Substanz der Spaltung infolge der Schwerlöslichkeit in der konz. Säure. Das Delphinidin neigt unter den Bedingungen seiner Entstehung zu Zersetzungen, durch die es in schwerlösliche amorphe Produkte verwandelt wird. Die Hydrolyse ist daher tunlichst rasch auszuführen, ihre Beendigung erkennen wir mit der von Willstätter und Everest angegebenen Amylalkoholprobe.

1 g vakuumtrocknes Delphinin wurde in 50 ccm Wasser eingetragen; infolge der hydrolytischen Dissoziation schied sich die violette Farbbase in sehr feiner Verteilung aus. Dann setzten wir einige Tropfen verdünnter Salzsäure zu, brachten den Farbstoff durch Erwärmen vollständig in Lösung und ließen die heiße Flüssigkeit rasch unter Umschütteln in 60 ccm konz. Salzsäure einfließen, wobei wieder ein Teil des Chlorides in Flocken ausfiel. Beim Sieden erfolgte zunächst vollständige Auflösung, sodann teilweise Abscheidung des

Digitized by Google

Spaltungsproduktes. Wir kühlten nach 2 bis höchstens 3 Minuten langem Kochen rasch ab, wobei sich der Niederschlag bedeutend vermehrte. Die Substanz war von dunkler Farbe, nicht deutlich krystallisiert, sondern im besten Falle krystallinisch. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank wurde sie abfiltriert und mit 20 prozentiger Salzsäure gewaschen.

Dies war die Arbeitsweise für präparative Zwecke, wie für die quantitative Bestimmung der Komponenten. Wenn es sich um die letztere handelte, so mußten wir aus dem Filtrate noch einen beträchtlichen Rest des Farbstoffs durch Ausschütteln mit Amylalkohol nach der Extraktion der Oxybenzoesäure isolieren. Zunächst stumpften wir die sauere Lösung mit festem Natriumcarbonat annähernd ab und extrahierten sie gründlich mit Äther, der beim Verdampfen die p-Oxybenzoesäure krystallinisch und rein hinterließ. Sodann wurde die Mutterlauge einige Male mit Amylalkohol ausgeschüttelt und dieser im Vakuum zur Trockne abgedampft. Der Trockenrückstand ist zum Gewicht des ausgefallenen Delphininchlorides hinzugerechnet worden; die Wägung desselben erfolgte in exsiccatortrocknem Zustand (1 Mol. H_2O enthaltend).

Vor der Bestimmung des Zuckers haben wir aus der Lösung durch Waschen mit frisch gereinigtem Äther den Amylalkohol beseitigt und den Äther im Vakuum verjagt. Die Identität der Glucose ergab sich aus der Übereinstimmung zwischen der polarimetrischen Bestimmung und derjenigen mit Fehlingscher Lösung (nach der Methode von G. Sonntag und von G. Bertrand).

I. 0,7805 g Glucosidsalz (kryst., getr.) gaben 0,2424 Delphinidinchlorid.
II. 0,7805 g „ „ „ „ 0,2369 p-Oxybenzoesäure.
III. 0,7805 g „ „ „ „ 0,2904 Glucose (mit Fehlingscher Lösung).
IV. 0,7805 g „ „ „ gaben 0,2607 Glucose (durch Polarisation).
V. 0,7887 g „ (amorph) gaben 0,2855 Glusose (mit Fehlingscher Lösung).

Digitized by Google

VI. 0,9753 g Glukosidsalz (amorph) gaben 0,3700 Glusose (desgl.).
VII. 0,8785 g „ „ „ 0,3240 Glucose (durch Polarisation).

	Ber.[1]) für	Gef.						
	$C_{41}H_{39}O_{21}Cl.2H_2O$	I	II	III	IV	V	VI	VII
$C_{15}H_{11}O_7Cl.H_2O$	38,00	31,1	—	—	—	—	—	—
$2C_7H_6O_3$	29,42	—	30,35	—	—	—	—	—
$2C_6H_{12}O_6$	38,38	—	—	37,2	33,4	36,2	37,9	36,9

p-Oxybenzoesäure. Die ätherlösliche Komponente haben wir aus Toluol umkrystallisiert und in schuppenförmigen Blättchen vom Schmelzp. 214—215° erhalten.

0,1576 g gaben 0,3506 CO_2 und 0,0625 H_2O.

	Ber. für $C_7H_6O_3$	Gef.
C	60,87	60,67
H	4,38	4,44

Aus Wasser krystallisierte die Säure wasserhaltig, was für die p-Oxybenzoesäure bekannt ist, für die m-Verbindung aber nicht zutrifft. Die Krystalle verwitterten an der Luft. Die Identität mit p-Oxybenzoesäure bestätigten die Löslichkeitsverhältnisse, ferner die Eigenschaften des mit Hilfe von Bleicarbonat gewonnenen Bleisalzes, das aus warmem Wasser in glänzenden Rhomben krystallisierte.

Delphinidinchlorid, $C_{15}H_{11}O_7Cl$.

Das bei der Spaltung des Glucosides erhaltene Chlorid läßt sich von schwerlöslichen Beimischungen durch Krystallisation aus Salzsäure befreien. Wir schüttelten das feingepulverte Rohprodukt mit dem Zwanzigfachen an 5 prozentiger Salzsäure eine Stunde lang und stellten die gebildete Lösung nach dem Filtrieren in einen Exsiccator, der mit etwa demselben Volumen konz. Salzsäure beschickt war. In dem Maße als die Farbstofflösung Chlorwasserstoff aufnahm, schied

[1]) Das angewandte Chlorid war wie alle getrockneten Präparate etwas zu arm an Chlor; die theoretischen Werte für die Komponenten wären daher eigentlich etwas höher einzusetzen.

Digitized by Google

sich das Delphinidinchlorid allmählich in Krystallen ab, in einer Ausbeute von 0,7 g aus 8 g Glucosid.

Das Farbsalz wird nach diesem Verfahren in metallglänzenden, bräunlichschwarzen Täfelchen erhalten, die längliche Rhombenform zeigen oder linsenartig gerundet und oft fächerartig gruppiert sind. Dünne Krystalle erscheinen in der Durchsicht rötlichbraun, dickere kaffeebraun. Pulver und Strich sind dunkelbraun, fast schwarz. Die entwässerte Substanz ist bei 350° nicht geschmolzen.

Das Delphinidinchlorid enthält 2 Mol. Krystallwasser, von denen eines schon im Exsiccator, das zweite (wie das gebundene Wasser des Cyanidinchlorids) im Hochvakuum erst bei 100° vollständig abgegeben wird.

0,4135 g, lufttrocken, verloren a) im Exsiccator 0,0190 g, b) im Vakuum bei 105° weitere 0,0187 g.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_7Cl.2H_2O$	Gef. a)	b)
1 Mol. H_2O	4,81	4,60	4,52

I. 0,1803 g, vakuumtrocken, gaben 0,3523 CO_2 u. 0,0563 H_2O.
II. 0,1504 g, dass. Präp., gaben 0,0599 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_7Cl$	Gef. I	II
C	53,17	53,29	—
H	3,28	3,49	—
Cl	10,48	—	9,85

Delphinidin spaltet beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nach der Methode von Zeisel keine Methylgruppe ab.

Im Gegensatz zu seinem Glucosid isomerisiert sich der Farbstoff leicht zur entsprechenden Pseudobase. Das Chlorid geht in Wasser zunächst leicht in Lösung und erleidet allmählich und zwar träger als das Glucosid hydrolytische Dissoziation unter Abscheidung von Flocken der violetten Farbbase. Bei kurzem Erwärmen entsteht eine farblose Lösung. Auch beim Versetzen der alkoholischen Lösung des salzsaueren Salzes mit viel heißem Wasser erfolgt rasch Entfärbung.

Delphinidinchlorid ist in Äthyl- und Methylalkohol

Digitized by Google

schon in der Kälte leicht löslich mit prachtvoll purpurroter bis rotvioletter Farbe. In Amylalkohol löst es sich ziemlich leicht, und zwar geht das Delphinidin aus wäßriger Lösung in diesen unter Verlust von Chlorwasserstoff mit blaustichig violetter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in violettstichiges Rot umschlägt. Auch zwischen Essigester und Wasser oder verdünnter Salzsäure verteilt sich das Farbsalz; aus wäßriger Lösung geht es reichlich, aus mehr Chlorwasserstoff enthaltender nur in geringer Menge in den Essigäther über. Auch Äther vermag aus der verdünnten wäßrigen Lösung, besonders bei vorsichtigem Zusatz von Calciumcarbonat, etwas Delphinidin mit rötvioletter Farbe zu extrahieren; beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure wird der Äther sogleich entfärbt.

Das Delphinidin unterscheidet sich durch seine bedeutende Löslichkeit in verdünnter Salzsäure von einer Anzahl anderer Anthocyane, die schon in niedrig prozentiger (1 bis 2 prozentiger) Salzsäure schwer löslich sind, z. B. Cyanidin, Önidin, Pelargonidin und von anderen (Myrtillidin), die mit einem Gehalte von etwa 3 Proz. Chlorwasserstoff schwer löslich werden. Noch in 3 bis 5 prozentiger Salzsäure löst sich nämlich Delphinidin leicht, von da an mit steigendem Chlorwasserstoffgehalt weniger, so daß es in 10 prozentiger Säure in der Kälte schwer (heiß ziemlich leicht, beim Erkalten auskrystallisierend), in 20 prozentiger sehr schwer löslich ist. Die saure Lösung ist braunrot, nur in großer Verdünnung blaustichig rot, immerhin weniger blau im Ton als die alkoholische.

Delphinidin wird andererseits gekennzeichnet durch seine sehr geringe Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure, wodurch es sich gut von dem in vieler Hinsicht ähnlichen Myrtillidin unterscheiden läßt. Von 100 ccm 7 prozentiger Schwefelsäure wird bei 15° nur 1 mg Delphinidin gelöst. Aus der heißen Schwefelsäure krystallisiert das charakteristische Sulfat in langgestreckten Prismen.

Digitized by Google

Delphinidin bildet auch ein schönes Pikrat, das in Wasser schwer löslich ist und in rotbraunen Nadeln und Prismen krystallisiert.

Mit Soda schlägt die Farbe in Violett, dann Blau um und ist wenig beständig; hierin und im Verhalten gegen Bleiacetat sowie gegen Natriumbisulfit entspricht das Delphinidin seinem Glucoside. Die Eisenchloridreaktion aber ist etwas verändert. Delphinidinchlorid gibt nämlich in alkoholischer Lösung ein intensives und beständiges Blau, in verdünntem Alkohol oder in Wasser ein unbeständiges Blauviolett.

Fehlingsche Lösung wird vom Delphinidin kräftig reduziert, auch schon in der Kälte.

Pseudobase des Delphinidins, $C_{15}H_{12}O_8$.

Delphinidinchlorid (1 g) wird mit viel Wasser (einem halben Liter) im Wasserbade rasch erwärmt und nach einer Viertelstunde, wenn die Flüssigkeit schon stark aufgehellt ist, mit primärem Natriumphosphat (2 g) versetzt, wodurch sich die Isomerisation nahezu vervollständigt. Nach dem Erkalten sättigt man die Flüssigkeit mit Ammonsulfat und extrahiert sie vollständig mit gereinigtem Äther. Die ätherischen Auszüge, in denen eine geringe Menge von unverändertem Farbstoff enthalten ist, werden mit wenigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Eindampfen im Vakuum hinterbleibt das Isomere ein wenig bräunlich gefärbt. Es zeichnet sich durch sein Krystallisationsvermögen aus, bei raschem Abdampfen eines Tropfens seiner ätherischen Lösung treten schöne farblose Prismen auf. In ähnlichen Formen krystallisiert die Pseudobase aus heißem Wasser; man erwärmt zweckmäßig nur kurze Zeit und arbeitet nicht mit konz. heißen Lösungen, da das Carbinol sonst zum Teil Farbstoff zurückbildet und schwer gereinigt werden kann. Vor sauren Dämpfen

Digitized by Google

muß man die empfindliche Substanz schützen und alkalisch reagierende Glasgefäße vermeiden.

Die Substanz für die Analyse I war ein Rohprodukt, für II ein aus Wasser umkrystallisiertes Präparat. Die Krystallisationen aus wäßriger Lösung enthalten nach dem Trocknen an der Luft wechselnde Mengen von Krystallwasser, das im Exsiccator vollständig entweicht. Im Vakuum der Quecksilberpumpe tritt bei 105° keine weitere Gewichtsminderung ein.

a) 0,1707 g verloren 0,0289 g.
b) 0,1300 g „ 0,0267 g.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_6 . 4H_2O$	Gef. a)	Gef. b)
$4H_2O$	18,37	16,93	20,54

I. 0,1594 g gaben 0,3292 CO_2 und 0,0559 H_2O.
II. 0,1235 g „ 0,2554 CO_2 „ 0,0459 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_6$	Gef. I	Gef. II
C	56,23	56,33	56,40
H	3,78	3,92	4,16

Beim Erhitzen auf 120—130° wird die Substanz rasch violett, bei höherer Temperatur dunkler unter allmählichem Sintern.

In Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigester ist sie leicht, in Äther etwas schwerer löslich, in Benzol unlöslich; aus der Lösung in Eisessig werden durch Toluol schöne Nadeln gefällt.

Die Pseudobase ist in krystallisiertem Zustand haltbar und sie ist auch in verdünnter ätherischer und wäßrig-alkoholischer Lösung beständig. In Soda löst sie sich mit gelber Farbe, die lange erhalten bleibt. Durch Mineralsäuren wird das Carbinol in die Farbsalze verwandelt und zwar schon in der Kälte allmählich. Die Lösung in 7prozentiger Salzsäure färbt sich in einigen Stunden intensiv rot, beim Kochen erfolgt die Umwandlung in wenigen Minuten.

Digitized by Google

Spaltung des Delphinidins durch Alkali.

Das Delphinidin wird von siedender Kalilauge leicht zersetzt. Beim Eintragen in warme 75prozentige Lauge löst sich der Farbstoff nicht mehr blau, sondern alsbald mit tiefem, etwas blaustichigem Rot, das bei kurzem Erhitzen in ein olivstichiges Gelbbraun umschlägt. Beim Einkochen hellt sich die Farbe rasch auf.

Für die Ermittlung der Spaltungsprodukte stand uns nur etwas von dem Nebenprodukt zur Verfügung, das bei der Hydrolyse des Glucosides neben Delphinidin entsteht, und bei der Reinigung des letzeren mit verdünnter Salzsäure ungelöst bleibt. Wir erhitzten es mit Ätzkali und etwas Wasser 10 Minuten lang im Tiegel und ließen die Temperatur auf 250° steigen. Die Zerfallprodukte wurden durch Ausziehen ihrer ätherischen Lösung mit Natriumbicarbonat getrennt; im Äther hinterblieb die phenolische Komponente, nämlich Phloroglucin. Es ist durch seine Krystallform, die Löslichkeit, den Schmelzpunkt, die Eisenchloridreaktion und den Krystallwassergehalt (gef. 22,42, ber. für $2H_2O$ 22,21) identifiziert worden.

Aus dem Natriumbicarbonat isolierten wir das sauer reagierende zweite Spaltungsprodukt; es war braun gefärbt und wurde durch fraktionierte Fällung aus Eisessig mit Benzol unter Verwerfen der ersten Anteile reiner erhalten. Die Reaktionen dieser Substanz, die in Wasser sehr leicht löslich war, machten es wahrscheinlich, daß sie aus wenig Gallussäure und mehr Pyrogallol bestand. Mit oxydhaltigem Ferrosalz gab sie eine kräftige blaue Färbung, mit wenig Eisenchlorid eine blauschwarze. Mit Bleiacetat entstand eine Fällung, die zum großen Teil in Essigsäure löslich war. Dieses Spaltungsprodukt erheischt weitere Untersuchung.

Digitized by Google

VI. Über die Farbstoffe der Weintraube und der Heidelbeere;

von *Richard Willstätter* und *Ernst H. Zollinger.*

Zur Geschichte.

Die Isolierung des Anthocyans der Weintraube ist oftmals angestrebt worden. Die Versuche, soweit sie Erwähnung verdienen, sind mit einer einzigen, häufig variierten Methode ausgeführt worden, nämlich durch Fällung des Farbstoffes als Bleisalz.

G. J. Mulder[1]) hat in seiner „Chemie des Weines" zum erstenmal ein solches Verfahren beschrieben. Er fällte den Rotwein mit Bleiacetat und versuchte den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, um aus dem Bleisulfid mit Alkohol und Essigsäure den Farbstoff zu extrahieren. Beim Verdampfen der Lösung blieb derselbe als alkoholunlösliche, bläulichschwarze Masse zurück und zwar, wie später erkannt worden ist, bleihaltig. E. J. Maumené[2]) hat das von Mulder gewonnene Präparat „Önocyanin" genannt.

Auf die Arbeit von Mulder folgt bald eine Untersuchung von A. Glénard[3]). Die Fällung des Farbstoffes aus dem Wein wird mit basischem Bleiacetat ausgeführt, die Zersetzung des Bleisalzes durch salzsäurehaltigen Äther. Dieses Verfahren war für die nachfolgenden Untersuchungen vorbildlich; dabei ist es den späteren Forschern, namentlich Heise, nicht entgangen, wie hartnäckig der Chlorwasserstoff vom Farbstoff zurückgehalten wird, aber es ist nicht erkannt worden, daß der Farbstoff ein chlorwasserstoffsaures Salz bildet. Glénard

[1]) Die Chemie des Weines, S. 44 u. 228 (Leipzig 1856).

[2]) Le travail des vins, Paris 1858, 2. éd. 1874.

[3]) Compt. rend. 47, 268 (1858); Ann. Chim. Phys. [3] 54, 366 (1858).

Digitized by Google

erhält den Farbstoff als alkohollösliche amorphe Substanz; er nennt ihn „Önolin" und schreibt ihm die Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ zu, von welcher die im folgenden begründete Formel $C_{23}H_{24}O_{12}$ des Anthocyans nicht stark differiert.

Das Verfahren von Glénard liegt den späteren Arbeiten von A. Gautier[1]) über den Farbstoff der Weintraube zugrunde. Die Häute frischer Beeren, und zwar von zwei Rebensorten: „Carignane" und „Grenache", wurden verarbeitet. Aus der ersten Sorte erhielt Gautier ein Önolin von der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_{10}$, aus der zweiten ein Präparat von der Formel $C_{23}H_{22}O_{10}$. Das nach Mulder gewonnene Önocyanin betrachtet A. Gautier als ein Salz einer stickstoffhaltigen Säure von der Zusammensetzung: $C_{63}H_{60}O_{30}N_2Fe$.

Es soll eine ganze „isologe" Reihe von Weinfarbstoffen nach A. Gautier[2]) existieren und jede Rebensorte ein Glied oder mehrere der Reihe erzeugen. Zwischen diesen Önolinen und den Gerbsäuren nimmt Gautier enge Beziehungen an.

In einer zweiten Untersuchung isolierte Gautier[3]) unter besonderen Bedingungen aus den Blättern des Weinstockes mit dem Önolin verwandte farbige Gerbstoffe: α-, β- und γ-Ampelochroinsäure von der Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_{10}$, $C_{26}H_{24}O_{16}$ und $C_{17}H_{18}O_{10}$.

Die letzten Versuche zur Gewinnung des Weinfarbstoffes sind vor 25 Jahren aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte von R. Heise[4]) veröffentlicht worden. Auch diese eingehende und sorgfältige Arbeit hat nur zu

---

[1]) Compt. rend. **86**, 1507 u. **87**, 64 (1878).

[2]) Siehe auch A. Gautier, Sur les mécanismes de la variation des races et les transformations moléculaires qui accompagnent ces variations, Compt. rend. **153**, 531 (1911), ferner den Artikel „Vin" von A. Gautier im III. Band des Dictionnaire von Wurtz, S. 691 (1878).

[3]) Compt. rend. **114**, 623 (1892).

[4]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte V, 618 (1889).

Digitized by Google

amorphen, unreinen und verdorbenen Präparaten des Farbstoffes geführt; Analysen sind nicht ausgeführt worden, weil der Beschaffung des nötigen Materials erhebliche Schwierigkeiten entgegenstanden[1]). Die Arbeitsweise von Heise beruhte auf der Methode von Glénard. Das Produkt bestand aus zwei von einander verschiedenen Farbstoffen A und B, von denen A in absolutem Alkohol unlöslich, B dagegen löslich war.

An diese Arbeit schließen sich Untersuchungen von Heise über die Farbstoffe der Heidelbeere[2]) und der Kermesbeere[3]) an. Auch für die Isolierung des Anthocyans aus der Heidelbeere[4]) dient das Verfahren von Glénard; die Ergebnisse sind ähnlich wie beim Weinfarbstoff, die Versuche aber weiter geführt als bei diesem. Heise erhält wieder zwei Farbstoffe A und B in amorphem Zustand, deren Analysen er mitteilt. B, die in säurehaltigem Wasser lösliche Verbindung, wird als Glucosid, das darin unlösliche A als sein zuckerfreies Spaltungsprodukt betrachtet und die Beziehung zwischen ihnen durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$C_{20}H_{24}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{14}O_7.$$

Die Frage, ob die Farbstoffe aus der Heidelbeere und der Weintraube identisch oder verschieden sind, konnte nicht beantwortet werden (siehe hierzu den Abschnitt „Unterscheidung des Weinfarbstoffes von ähnlichen Anthocyanen" im experimentellen Teil).

Daß die Anthocyane dieser Beerenfrüchte Glucoside

---

[1]) Siehe R. Heise, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt IX, 478 (1894).

[2]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte IX, 478 (1894).

[3]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte XI, 513 (1895).

[4]) Ein älterer Versuch von A. Andree [Archiv für Pharmazie 13, 90 (1879)] zur Isolierung des Farbstoffs der Weintraube und Heidelbeere ist im wesentlichen nach dem Verfahren von Mulder ausgeführt worden. Die beiden Farbstoffe, die übrigens nach Heise nicht die Anthocyane selbst, sondern Bleiverbindungen waren, hat Andree für identisch gehalten.

Digitized by Google

sind, hat sich bestätigt, aber es hat sich gezeigt, daß ihre zuckerfreien Derivate in den Extrakten der Früchte im allgemeinen nur spurenweise auftreten. Es ist schwer zu erklären, durch welche von den Operationen Heises ein größerer Teil der Substanz den Zucker verloren hat. Indessen handelt es sich auch garnicht um eine einfache Spaltung der Glucoside, denn die Farbstoffe A und B von Heise entsprechen in ihren Merkmalen nicht, wie die aufgestellte Gleichung erwarten lassen sollte, den Anthocyanen und ihren zuckerfreien Derivaten, welche wir isoliert haben. Besonders auffallend sind die Unterschiede zwischen Heises Farbstoffen A und unseren zuckerfreien Farbstoffkomponenten; die Unlöslichkeit der ersteren in Amylalkohol kann nur durch eine weitgehende Veränderung erklärt werden.

	Heises Farbstoff A aus der Weintraube	Heises Farbstoff A aus der Heidelbeere	Önidin	Myrtillidin
Ammoniak	schwärzlich-grünlichblaue Färbung	bläulich-schwarzgrüne Färbung	blaue Lösung	
Bleiacetat	schwarzbräunliche Flocken	schwarzgrüne Flocken	blauvioletter Niederschlag	
Eisensalz	mit Eisenacetat schwarze flockige Fällung		mit $FeCl_3$ *keine* Reaktion in wäßr. Lösung	mit $FeCl_3$ intensiv violette Lösung
Amylalkohol	nimmt frisch gefällten, in sauerem Wasser suspendierten Farbstoff *nicht* auf.		nimmt den Farbstoff sofort und quantitativ auf.	

Es ist somit das Anthocyan der Heidelbeere bisher ebenso unzulänglich bekannt wie das der Weintraube. Wir erkennen aus den Ergebnissen der angeführten Arbeiten, daß die Fällung der Bleisalze zur Trennung der Anthocyane von ihren Begleitstoffen nicht hinreichte, und daß die Arbeitsweise für die Gewinnung der leicht veränderlichen Farbstoffe nicht genügend schonend war.

Digitized by Google

Theoretische Einleitung.

Auch in dieser Arbeit beruht unsere Methode auf der Beobachtung, daß die Anthocyane basische Farbstoffe sind, welche beständige und gut krystallisierte Oxoniumsalze liefern. Für die Isolierung des Farbstoffes der Heidelbeere (Vaccinium Myrtillus L.) war wie bei mehreren anderen Anthocyanen das chlorwasserstoffsaure Salz anwendbar; es gelang, die Fällung, die ein alkoholischer Extrakt mit Äther liefert, durch Umfällen aus verdünnter Salzsäure mit konzentrierterer und durch Krystallisieren aus alkoholisch-wäßriger Salzsäure in das reine Anthocyan überzuführen. Im allgemeinen ist für die Anwendung der Salzsäureverbindungen zur Isolierung der Farbstoffe schon ein gewisser Reinheitsgrad der Rohprodukte erforderlich; er läßt sich am einfachsten erzielen, indem man die Farbstofflösung statt aus der ganzen Beere nur aus den Beerenhäuten extrahiert.

Für die Gewinnung des Weinfarbstoffes (von Vitis vinifera L.) haben wir wie Gautier und wie Heise nicht Rotwein angewandt, worin der Farbstoff zum mindesten teilweise verdorben ist, sondern die Häute dunkelblauer norditalienischer Weintrauben.

Der Farbstoff wurde mit Eisessig extrahiert und — sehr unrein natürlich — mit Äther gefällt. Dieses Rohprodukt lieferte mit wäßriger Pikrinsäure ein schwer lösliches, ausgezeichnet krystallisierendes Pikrat, das von methylalkoholischer Salzsäure zerlegt und leicht in das schön krystallisierende chlorwasserstoffsaure Salz verwandelt wurde.

Die hier zuerst angewandte Pikratmethode hat sich in der Folge auch bei den Farbstoffen anderer Beeren und mehrerer Blüten bewährt, nämlich bei den Anthocyanen der Heidelbeere, der Preiselbeere, der Stockrose und der Waldmalve. Es gibt aber auch eine Anzahl von Anthocyanen (z. B. Cyanin und Pelargonin), deren Pikrate sehr leicht löslich und zur Isolierung ungeeignet sind.

Digitized by Google

Wie in den voranstehenden Arbeiten, so stellen auch bei unseren Versuchen die schönen Chloride die Form dar, in der wir die Anthocyane hauptsächlich beschreiben und analysieren. Die violetten Farbbasen (im besonderen diejenigen unserer beiden Beerenfarbstoffe) sind dafür weniger geeignet, weil sie in ihren Lösungen leicht die bei fast allen Verbindungen dieser Reihe beobachtete Umwandlung in die farblosen Pseudobasen erleiden.

Für die Anthocyane der Weintraube und der Heidelbeere schlagen wir die Bezeichnungen Önin und Myrtillin vor, für ihre zuckerfreien Derivate demgemäß Önidin und Myrtillidin.

Ein dem Myrtillin sehr ähnliches Glucosid haben Willstätter und Martin (siehe die Abhandlung VII) aus der Stockrose (Althaea rosea) isoliert; der daraus erhaltene zuckerfreie Farbstoff ist mit dem Myrtillidin identisch.

Önin ist ein Monoglucosid von der Zusammensetzung $C_{23}H_{25}O_{12}Cl$ in der Form des Chlorides; es besteht aus einem Mol. Glucose und dem Önidin von der Formel $C_{17}H_{15}O_7Cl$.

Analog ist die Beziehung zwischen Myrtillin $C_{22}H_{23}O_{12}Cl$ und Myrtillidin $C_{16}H_{13}O_7Cl$; für diesen Fall bleibt die quantitative Bestimmung und die Identifizierung des Zuckers einer späteren Arbeit vorbehalten.[1])

Önin und Myrtillin stehen einander nahe und ihre Anthocyanidine sind einander so ähnlich wie sonst Homologe; indessen sind sie sehr leicht zu unterscheiden mit Eisenchlorid (oder Alaun). Myrtillin und Myrtillidin geben in alkoholischer Lösung ein intensives Blau, beim Verdünnen mit Wasser Violett; Önin und Önidin zeigen diese

[1]) Wir hatten im Vertrauen auf die Brauchbarkeit vorsichtig getrockneter Heidelbeeren zu wenig Beeren in frischem Zustand verarbeitet und erkannten zu spät, daß sich unser getrocknetes Material für die Gewinnung des krystallisierten Farbstoffs nicht eignete.

Digitized by Google

Farbreaktion in wäßriger Lösung gar nicht, in Alkohol geben sie ein wenig charakteristisches Rotviolett.

Der Unterschied wird durch die konstitutionelle Beziehung zwischen beiden Farbstoffen erklärt.

Bei der Methoxylbestimmung nach der Methode von Zeisel verliert nämlich Myrtillidin *eine* Methylgruppe, Önidin aber zwei Methyle. Ebenso wie Önidin verhält sich das isomere Malvidin (aus dem Anthocyan der Malva silvestris), das in der VIII. Abhandlung beschrieben wird. Die drei Anthocyanidine gehen beim Erhitzen mit Jodwasserstoff unter den Bedingungen der Methoxylbestimmung in Delphinidin über, sie sind also Methyläther desselben. Damit steht im Einklang, daß beim Erhitzen mit Ätzkali aus dem Myrtillidin Gallussäure hervorgeht (siehe Abhandlung VII), während Önidin und Malvidin in der Alkalischmelze methylierte Gallussäure liefern, die auf diese Weise allerdings nicht in reinem Zustand erhalten wird.

Als zweite aromatische Komponente wird aus den verschiedenen Farbstoffen Phloroglucin[1]) gebildet, aus Önidin schon beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 110°, während Malvidin unter gleichen Umständen Phloroglucinmethyläther liefert. Der Ort der zwei Methoxyle ist also für Malvidin ziemlich genau bekannt; weitere Untersuchungen sind indessen erforderlich, um für unsere beiden Farbstoffe diese Einzelheiten der Struktur festzustellen. Bis jetzt ist vom Önidin bekannt, daß es im Phloroglucinkern kein Methoxyl enthält. Es kann daher zwei Methyle im Pyrogallolrest oder je eines in diesem und im Pyryliumkern enthalten. Durch die Methylierung eines Pyrogallolhydroxyls hat das Delphinidin seine

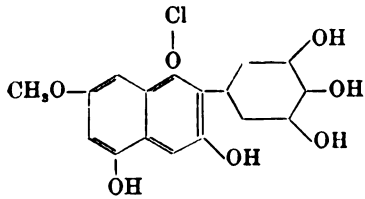
[1]) A. Gautier (Compt. rend. **90**, 1003 [1880]) hat bereits aus dem Önolin durch die Kalischmelze eine dem Phloroglucin sehr ähnliche Substanz erhalten, die er als Önoglucin bezeichnet hat. Sie soll sich vom Phloroglucin durch einen niedrigeren Schmelzpunkt und durch eine sehr schwache Eisenchloridreaktion unterscheiden.

Digitized by Google

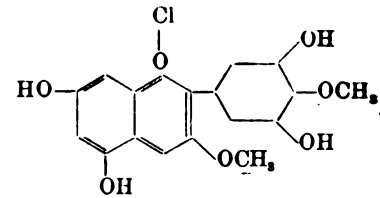
Eisenchloridreaktion verloren; daraus läßt sich schließen, daß die mittlere Hydroxylgruppe methyliert ist.

Im Myrtillidin scheint nicht der Pyrogallolrest, sondern ein Hydroxyl des Benzopyryliums methyliert zu sein.

Auf Grund des Zusammenhangs mit dem Delphinidin sind dem Önidin und dem Myrtillidin etwa folgende Strukturformeln zuzuschreiben, in welchen der Ort der Methyle noch als unsicher anzusehen ist:



Myrtillidinchlorid



Önidinchlorid

Unsere Präparate von Önin sind bisher lediglich aus einer Sorte norditalienischer Trauben gewonnen worden; wir beabsichtigen, die Farbstoffe einiger verschiedener Rebensorten zu vergleichen. Wir können uns zwar Gautiers Anschauung von der außerordentlichen Variabilität des Weinfarbstoffes nicht anschließen, aber es ist wohl möglich, daß man geringen Differenzen, entweder in der Methylierung des Delphinidins oder in der Bindung des Anthocyanidins an Zucker, begegnen wird. Gewiß wird man vielfach in den dunkelblauen und dunkelvioletten Blüten und Früchten die Glucoside des Delphinidins und seiner Methylderivate antreffen.

Experimenteller Teil.

I. Der Weinfarbstoff.

Gewinnung des Extraktes.

Als Ausgangsmaterial dienten uns die Häute norditalienischer dunkelblauer Weintrauben. Diese wurden in möglichst frischem Zustand verarbeitet, weil bei zu langem Lagern Farbstoff aus der Haut in den Beeren-

Digitized by Google

saft übergeht. Wir haben die Beeren von den Kämmen getrennt und zuerst in einer Saftpresse ausgequetscht, sodann mit der hydraulischen Presse noch weiter von Flüssigkeit befreit. Der Preßsaft war so farbarm, daß sein Anthocyangehalt nicht berücksichtigt zu werden brauchte.

Das Gewicht der frischen Häute betrug durchschnittlich 5,25 Proz. der Beeren.

Der Farbstoff wird am besten mit Eisessig extrahiert: Alkohol oder Methylalkohol oder alkoholische Salzsäure sind auch anwendbar, doch wird beim Fällen der alkoholischen Extrakte durch Äther eine größere Menge von Beimischungen niedergeschlagen.

Der Auszug, den man mit der Schale schon von einer Weinbeere mit siedendem Holzgeist erhält, eignet sich zu folgendem Vorlesungsversuche: Die entstehende methylalkoholische Lösung ist farblos und sie färbt sich beim Versetzen mit Salzsäure sofort tiefrot; die gebildete Pseudobase verwandelt sich wieder in Farbsalz.

Um die Amylalkoholprobe von Willstätter und Everest mit dem Extrakte auszuführen, fällen wir einige Tropfen mit Äther und prüfen mit dem Niederschlag nach dem Abgießen der Flüssigkeit die Verteilung. Der Farbstoff geht zum kleineren, aber beträchtlichen Teil[1]) in den Amylalkohol und wird diesem erst bei wiederholtem Ausschütteln mit verdünnter Säure beinahe ganz entzogen. Ein kleiner Anteil, einige Prozente bleiben aber bei unserer Probe im Amylalkohol zurück. Bei der Heidelbeere haben wir dasselbe beobachtet. Es ergibt sich daraus, daß der im Extrakt enthaltene Farbstoff nicht ganz quantitativ an Zucker gebunden ist.

Die Beerenhäute wurden ungetrocknet in das doppelte bis $2^1/_2$ fache Gewicht Eisessig eingelegt und in Stöpselflaschen mindestens eine Woche unter zeitweisem Umschütteln ausgezogen; zwischen 10—20 Proz. des Antho-

[1]) Vgl. R. Willstätter u. H. Mallison, Abh. III, Beschreibung des Idaeins.

Digitized by Google

cyans blieben in den Häuten zurück. Der Extrakt war tiefrot, nach dem Filtrieren fällten wir ihn mit dem 3fachen Volumen Äther. Im Laufe eines Tages schied sich am Boden des Gefäßes ein dunkelroter sirupöser Niederschlag ab, der die ganze Menge des Farbstoffes enthielt. Die Flüssigkeit wurde dekantiert, die Fällung mehrmals mit Äther gründlich gewaschen und mittelst Druckluft vom Äther befreit.

Abscheidung des Pikrates.

Die Rohfällung des Farbstoffs aus dem Extrakte von 8 kg feuchten Beerenhäuten wurde mit 5 Liter Wasser angerührt und die Öninlösung von unlöslichen farblosen Substanzen abfiltriert. Dann fällten wir sie mit der kalten wäßrigen Lösung von überschüssiger Pikrinsäure (80 g). Das Pikrat schied sich in voluminösen, karminroten Flocken ab, die wir durch rasches, kurzes Erhitzen der Flüssigkeit in einzelnen Portionen wieder in Lösung brachten, um beim Erkalten eine schöne, einheitliche Krystallisation des Öninpikrates zu erzielen. Die Ausbeute an dem Salze, das auf dem Filter mit Äther gewaschen wurde, betrug 17 g. Die Mutterlauge war noch von intensiv braunroter Farbe, aber es gelang nicht, eine weitere wertvolle Fraktion daraus zu isolieren.

Durch Abänderung dieses Verfahrens, nämlich durch Anreiben und Erwärmen der Rohfällung mit kalt- oder warmgesättigter Pikrinsäure, ließ sich die Ausbeute an Öninpikrat wesentlich erhöhen, aber die Substanz erwies sich dann als weniger rein und die Reinigung des daraus gewonnenen Öninchlorids gestaltete sich verlustreich.

Bei der Gewinnung des Pikrates ist zu beachten, daß keine Essigsäure in der Öninfällung enthalten sein darf; das Erwärmen des Önins mit Wasser oder Pikrinsäurelösung soll wegen der Isomerisation des Farbstoffs beschleunigt werden. Um sie zu verhüten, wird es nützlich sein, zum Eisessigextrakte vor der Fällung mit

Digitized by Google

Äther etwas Chlorwasserstoff hinzuzufügen und eine weitere kleine Menge beim Auflösen der Rohfällung in Wasser.

Das Öninpikrat krystallisiert in Büscheln langer karminroter Nadeln; es ist in heißem Wasser leicht, in kaltem recht schwer löslich, leicht in Äthylalkohol, sehr leicht in Holzgeist.

Öninchlorid, $C_{23}H_{25}O_{12}Cl$.

Aus dem krystallisierten Öninpikrat ist das Chlorid amorph, aber in reinem Zustand erhalten worden. Wir nahmen z. B. 8,5 g Pikrat in 200 ccm Methylalkohol auf und fügten 50 ccm 17 prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure hinzu. Aus der intensiv violettroten Lösung ist mit viel Äther, etwa der 8 fachen Menge, das Chlorid in braunroten Flocken gefällt worden. Da die Flüssigkeit noch beträchtlich gefärbt blieb, vervollständigten wir die Abscheidung mit Petroläther; das Chlorid wurde auf dem Filter so lange mit Äther gewaschen, bis das Filtrat mit Alkalilauge keine Gelbfärbung mehr zeigte. Die Ausbeute betrug nach dem Trocknen 6 g. Das Farbsalz war sogleich zur Krystallisation geeignet, die unter ähnlichen Bedingungen wie bei dem Cyanin nach Willstätter und Everest erfolgte.

Das amorphe Produkt löst man in der Kälte oder unter gelindem Erwärmen mit Methylalkohol (3 g in 10 ccm), verdünnt die Lösung mit Äthylalkohol (25 ccm) und vermischt sie mit 10 prozentiger Salzsäure (10 ccm); beim Stehen in einem lose bedeckten Becherglas krystallisiert in zwei Tagen das Chlorid in dem Maße aus, als der Alkohol verdunstet. Die erste Krystallisation betrug 1,6 g oder ein wenig mehr, die Mutterlauge lieferte beim längeren Stehen Anteile von geringerer Reinheit. Für die Analyse haben wir die Umkrystallisation in derselben Weise wiederholt, nur war es dabei etwas schwieriger, die Substanz in Methylalkohol wieder auf-

Digitized by Google

zulösen; sie erforderte mehr Methylalkohol und ging erst in der Wärme in Lösung.

Das Öninchlorid bildet schöne käfergrün glänzende Krystalle, die aus einzelnen oder zu Drusen vereinigten derben Prismen von dunkelroter oder braunroter Farbe bestehen. Aus den Mutterlaugen krystallisiert das Salz öfters in dünnen Prismen. Die Farbe des feinen Pulvers ist violettrot.

Das Öninchlorid enthält wechselnde Mengen von Krystallwasser, das im Exsiccator fast vollständig abgegeben wird.

I. 0,8859 g, lufttrocken, verloren im Exsiccator 0,1380.
II. 0,7788 g „ „ „ „ 0,0964.
III. 0,3987 g „ „ „ „ 0,0481.

	Ber. für		Gef.		
	$C_{23}H_{25}O_{12}Cl.4H_2O$	$C_{23}H_{25}O_{12}Cl.6H_2O$	I	II	III
$4H_2O$	11,88	—	—	12,37	12,06
$6H_2O$	—	16,96	16,11	—	—

Im Hochvakuum erfolgt bei 50° keine weitere Gewichtsabnahme und bei 105° nur ein kleiner Verlust. (0,7800 g im Acetonbad getrocknete Substanz verloren bei 105° 0,0052 g, das ist 0,67 Proz.) Die Analysen sind mit der bei 50° getrockneten Substanz ausgeführt worden, deren kleiner Wassergehalt keinen erheblichen Fehler bedingt.

Einmal umkrystallisierte Substanz:

I. 0,1876 g gaben 0,3578 g CO_2.
II. 0,1667 g „ 0,3188 g CO_2 und 0,0709 g H_2O.
III. 0,1133 g „ 0,0307 g AgCl (im offenen Gefäß gefällt).
IV. 0,1490 g „ 0,0409 g AgCl (nach Carius).

Zweimal umkrystallisierte Substanz:

V. 0,2033 g gaben 0,3877 g CO_2 und 0,0837 g H_2O.
VI. 0,1124 g „ 0,0307 g AgCl (nach Carius).

	Ber. für	Gef.					
	$C_{23}H_{25}O_{12}Cl$	I	II	III	IV	V	VI
C	52,21	52,02	52,16	—	—	52,01	—
H	4,77	—	4,76	—	—	4,61	—
Cl	6,71	—	—	6,70	6,79	—	6,76

Öninchlorid löst sich in kaltem Wasser leicht, in

Digitized by Google

heißem sehr leicht; die Farbe ist braunrot, beim Verdünnen schlägt sie infolge hydrolytischer Dissoziation in das Violett des freien Önins um, weiterhin erfolgt rasch die Isomerisation der in wäßriger Lösung unbeständigen Farbbase zur farblosen Pseudobase. Diese Umwandlung wird durch starke organische Säuren hintangehalten; in 0,2prozentiger Weinsäurelösung finden wir z. B. die Farbe des Önins beständig.

In verdünnter Salzsäure ist Önin leichter löslich als Delphinin, es steht in der Mitte zwischen dem noch leichter löslichen Althaein und dem schwerer löslichen Myrtillin, es ist nämlich in 2prozentiger Salzsäure sehr leicht, in 5prozentiger noch beträchtlich, in 10prozentiger wenig löslich, in 20prozentiger Salzsäure fast unlöslich. In Schwefelsäure ist Önin etwas weniger löslich als Myrtillin, nämlich in konzentrierter mäßig, in 7 bis 10prozentiger leicht. Die Farbe in der letzteren ist gelblichrot, blauer in der Nuance als die des Myrtillins, aber viel weniger blau als die Delphininfarbe.

In Methylalkohol sind die lufttrocknen Krystalle leicht, in absolutem Äthylalkohol ziemlich leicht löslich, viel leichter als Myrtillinchlorid; größer ist die Löslichkeit in wasserhaltigem z. B. 50prozentigem Alkohol. Die äthylalkoholische Öninlösung ist in der Farbe von der wäßrigen ganz verschieden, nämlich prächtig blaustichig rot, in größerer Verdünnung tritt der blaue Ton mehr hervor, beim Ansäuern wird das Rot mehr gelbstichig. Die Lösung in Holzgeist tingiert weniger blau, in Eisessig am wenigsten.

In der Verteilung zwischen verdünnter Säure und Amylalkohol gleichen Önin und Myrtillin dem Idaein; die wäßrige Schicht gibt nämlich einen Teil dieser Monoglucoside an Amylalkohol ab, und der Farbstoff wird diesem beim Waschen mit säurehaltigem Wasser schwerer entzogen als Cyanin. Einige Prozente bleiben im Amylalkohol zurück; die geprüften Präparate sind offenbar nicht ganz frei von den Anthocyanidinen.

Digitized by Google

Mit Soda wird die Lösung des Önins in angesäuertem Wasser blauviolett bis violettblau; die Farbe erscheint schon in mäßiger Schicht violettrot, beim Verdünnen bleibt sie sehr beständig. Natronlauge bewirkt auch nur Farbumschlag in ein violettstichiges Blau (nicht in reines Blau), das beim Verdünnen violetter wird und einigermaßen beständig ist. (Unterschied von dem in alkalischer Lösung sehr viel unbeständigeren Myrtillin.)

Mit Bleiacetat gibt die wäßrige Lösung von Öninchlorid eine schön dunkelblaue Fällung, mit Kupfersulfat einen violetten Niederschlag.

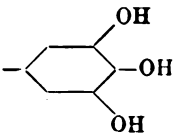
Unterscheidung des Weinfarbstoffs von ähnlichen Anthocyanen. Im Rotwein ist der Farbstoff nur noch teilweise oder gar nicht mehr in unversehrtem Zustand. Die Veränderung betrifft sowohl die Farbstoffkomponente, welche mehr oder weniger verdorben ist, wie die Bindung des Zuckers. Junger norditalienischer Rotwein (vom Jahre 1913) hat eine stumpfe, mehr braunstichige Farbe als die reine Anthocyanlösung. Nach dem Abdestillieren des Alkohols liefert dieser Wein mit Pikrinsäure keine Ausscheidung von Öninpikrat; das Aussehen und Verhalten verschiedener Bordeauxweine vom Jahre 1911 finden wir im wesentlichen damit übereinstimmend, sie sind aber noch 2—3 mal ärmer an Farbstoff und ihre Farbe noch weniger blaustichig. Durch die Amylalkoholprobe finden wir bei italienischen, spanischen und französischen Rotweinen, daß beispielsweise ein Viertel bis ein Fünftel des Farbstoffs in der zuckerfreien Form vorhanden ist.

Ein Zuatz von Öninchlorid gibt den mißfarbigen Weinen eine schön blaustichig rote Farbe.

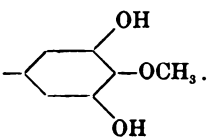
Wichtig ist das Verhalten des Weinfarbstoffes und der ähnlichen Anthocyane in wäßriger Lösung gegen Eisenchlorid und Alaun: bei Önin und Malvin bleibt eine charakteristische Reaktion aus, während Myrtillin und Althaein schöne Farbreaktionen geben, nämlich in wäßriger Lösung intensives Violett. Nun sind alle diese Farbstoffe nahe verwandt. Ihre zuckerfreien Derivate

Digitized by Google

sind Methylverbindungen des Delphinidins. Daß sie dennoch einen so auffallenden Unterschied zeigen, wird dadurch bedingt, daß in den einen — Önin und Malvin — ein Hydroxyl des Pyrogallolrestes methyliert ist. Dem Farbstoff mit der Gruppe



kommt gleich den Verbindungen mit dem Brenzcatechinreste die Fähigkeit zu, komplexe Metallverbindungen zu bilden, aber nicht, oder in geringerem Maße den Verbindungen mit der Gruppe



An dem reinen Anthocyan erklärt sich und bestätigt sich also ein Unterschied, auf den schon vor längerer Zeit H. W. Vogel[1]) aufmerksam gemacht hat. Vogel hat die Verschiedenheit von Heidelbeer- und Weinfarbstoff mit spektroskopischen Methoden erkannt und im Streite mit anderen Forschern betont; für die Unterscheidung hat er besonders eine Probe vorgeschlagen, die im Versetzen mit wenig Alaun und Ammoniak besteht. „Hierbei bildet Heidelbeerfarbstoff einen dauernden Absorptionsstreifen auf D, unter Lackbildung, während Weinfarbstoff unter gedachten Bedingungen nur dieselbe Reaktion liefert als mit Ammoniak allein." In der zitierten späteren Untersuchung von Heise aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt ist die Frage, ob Wein- und Heidelbeerfarbstoff identisch seien, wieder aufgeworfen, aber nicht beantwortet worden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1246 (1875); 9, 1906 (1876); 21, 1746 (1888).

Digitized by Google

Es bedarf zur Unterscheidung, solange das Anthocyan noch einigermaßen unversehrt ist, nicht einmal des Spektroskopes. Wir erkennen eine Beimischung des Farbstoffs der Heidelbeere oder der Stockrose (Althaea rosea) schon im Reagensglas durch Zufügen einer Spur Eisenchlorid; die Farbe des Rotweines wird dadurch nicht oder wenig verändert, der Zusatz von Myrtillin oder Althaein verrät sich durch die eintretende Violettfärbung. Eine Beimischung des Waldmalvenfarbstoffes kann durch Farbreaktionen nicht erkannt werden.

Spezifische Drehung. Önin ist stark linksdrehend, so daß im monochromatischen (roten) Licht das Drehungsvermögen bestimmt werden konnte; der Farbstoff zeigt wie die anderen Anthocyane Rotationsdispersion.

c = 0,0166, wasserfreies Öninchlorid in 0,1prozentiger Salzsäure, l = 1. Bei 627 $\mu\mu$: $\alpha = -0{,}09°$; $[\alpha]_{627} = -542°$ ($\pm$ 60°), $[M]_{627} = -2867$.

c = 0,0332; l = 1. Bei 656,3 $\mu\mu$: $\alpha = -0{,}14°$; $[\alpha]_C = -421°$ ($\pm$ 30°), $[M]_C = -2227$.

Absorptionsspektrum. Önin, gelöst in verdünnter Mineralsäure, weist ein breites Absorptionsband auf, welches weniger weit in das blaue Gebiet hineinreicht als das blaue Band des Cyanins. Die blaue und violette Region erscheint bei größerer Schichtdicke der Farbstofflösung verschleiert. Im weniger gebrochenen Teil des Spektrums läuft die Absorption ganz allmählich aus.

0,0151 g Chlorid (wasserfrei) in 50 ccm 7prozentiger Schwefelsäure, das ist 1 Mol in 1760 Litern.

2,5 mm-Schicht: 559 . 551 . . . 544 — 491 . 480
5 mm- „ : 585 . 576 . . 563 — 466 . .

Die alkoholische Lösung von *Önidinchlorid* ist schön rotviolett und stark violett tingierend; sie zeigt ein breites Band vom Orange (bei höherer Wellenlänge beginnend als die Absorption des Cyanidins) bis zum Blau, das nachfolgende blaue und violette Gebiet ist noch merklich verdunkelt.

Digitized by Google

0,015 g Chlorid in 50 ccm Alkohol, d. i. 1 Mol in 2500 Litern.

2,5 mm-Schicht: 593 .. 588 — 518 .. 506
5 mm- „ : 601 .. 597 — 494 .. 488 | 459 ..
10 mm- „ : 605 .. 602 — 479 ..

Die Absorptionsspektra von Myrtillin und Myrtillidin sind sehr ähnlich.

Hydrolyse des Önins.

Das krystallisierte Öninchlorid (1 g) haben wir unter gelindem Erwärmen im Wasser (10 ccm) gelöst und mit 25 prozentiger Salzsäure (50 ccm) versetzt. Wir erhitzten rasch über freier Flamme und hielten die Flüssigkeit 3—4 Minuten im Sieden. Das Önidin scheidet sich schon in der Hitze in graubraunen Krystallflocken ziemlich vollständig aus; nur etwa $2^1/_2$ Proz. der Ausbeute bleiben gelöst und geben der Flüssigkeit dunkelrote Farbe. Für die quantitative Bestimmung haben wir diesen kleinen Anteil nach dem Abfiltrieren der Hauptmenge und Nachwaschen mit 20 prozentiger Salzsäure durch Amylalkohol extrahiert und colorimetrisch bestimmt (4—5 mg in den unten angegebenen Versuchen). Vor der Zuckerbestimmung wurde die Lösung mit reinem Äther von Amylalkohol befreit.

Das angewandte Önin war wasserfrei, das Önidinchlorid wurde exsiccatortrocken gewogen.

I. 0,2056 g Öninchlorid gaben 0,1507 Önidinsalz.
II. 0,2056 g „ „ 0,0594 Glucose (nach Sonntag u. Bertrand).

III. 0,2737 g „ „ 0,2022 Önidinsalz.
IV. 0,2737 g „ „ a) 0,0759, b) 0,0765 Glucose (nach Sonntag u. Bertrand).

V. 0,3263 g „ „ 0,092 Glucose (50 ccm, l = 4, $\alpha = 0{,}38°$).

	Ber. für $C_{23}H_{25}O_{12}Cl$	Gef. I	II	III	IV	V
$C_{17}H_{15}O_7Cl.H_2O$	72,7	73,3	—	73,9	—	—
$C_6H_{12}O_6$	34,1	—	28,9	—	27,8	28,2

Digitized by Google

Die Bestimmungen mit Hilfe von Kupferlösungen sowie mittelst der Polarisation beweisen durch ihre Übereinstimmung das Vorliegen von Glucose.

Önidinchlorid, $C_{17}H_{15}O_7Cl$.

Das zuckerfreie Derivat ist bei der Spaltung des Glucosides analysenrein erhalten worden. Es enthielt in lufttrocknem Zustand $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, wovon $^1/_2$ Mol. beim Trocknen im Acetonbad an der Quecksilberpumpe noch zurückgehalten wurde.

I. 0,2286 g, lufttrocken, verloren im Vakuum bei 55° 0,0093, bei 135° 0,0168.
II. 0,9339 „ „ „ „ bei 135° 0,0660.

Ber. für $C_{17}H_{15}O_7Cl.1^1/_2H_2O$	Gef. I	II
$1H_2O$	4,07	—
$1^1/_2H_2O$	7,35	7,07

Bei 55° getrocknete Präparate.

I. 0,1738 g gaben 0,3477 CO_2 und 0,0651 H_2O.
II. 0,2081 g „ 0,4063 CO_2 „ 0,0748 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_7Cl.^1/_2H_2O$	Gef. I	II
C	54,31	54,56	54,56
H	4,29	4,19	4,12

Bei 135° getrocknete Präparate.

I. 0,1933 g gaben 0,3961 CO_2 und 0,0660 H_2O.
II. 0,1786 g „ 0,3611 CO_2 „ 0,0659 H_2O.
III. 0,1424 g „ 0,0525 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_7Cl$	Gef. I	II	III
C	55,65	55,88	55,14	—
H	4,12	3,82	4,13	—
Cl	9,67	—	—	9,12

Önidinchlorid krystallisiert in dunkelbraunen Prismen und Nadeln mit mattem, dunklem Bronzeglanz; das Pulver ist von braunschwarzer Farbe.

Beim Übergießen mit wenig Wasser löst sich die Substanz reichlich mit braunroter Farbe, beim Verdünnen mit mehr Wasser pflegt die Lösung etwas trübe zu erscheinen. In der Wärme isomerisiert sich der Farbstoff

Digitized by Google

sehr rasch zur farblosen Pseudobase, leichter als Cyanidin. Infolgedessen gibt die alkoholische Lösung des Önidinchlorides mit heißem Wasser nicht wie Cyanidin eine Ausscheidung violetter Flocken. Beim Erhitzen mit Salzsäure kehrt die Farbe zurück. In Äthyl- und Methylalkohol löst sich das Farbsalz sehr leicht, die Farbe ist prächtig violettrot.

In 0,1 prozentiger Salzsäure ist Önidin in der Kälte leicht, beim Erwärmen sehr leicht löslich mit tiefer bräunlichroter Farbe; die Flüssigkeit ist wenig blaustichig, mehr indessen in der Wärme. In 1 prozentiger Salzsäure ist Önidin noch ziemlich leicht, in 3 prozentiger kalt sehr schwer (etwas schwerer als Myrtillidin), auch in der Hitze schwer löslich. Es läßt sich daraus umkrystallisieren und scheidet sich in rötlich graubraunen Prismen ab. 20 prozentige Salzsäure löst 0,02 Proz. Önidin. Niedrigprozentige Schwefelsäure, auch noch 7 prozentige, löst Önidin leicht.

Mit Pikrinsäure gibt die Substanz einen sofort ausfallenden, sehr schwer löslichen Niederschlag, der aus feinen dunkelroten Prismen besteht.

Beim Neutralisieren mit Soda wird die Önidinlösung violett, mit Natronlauge schön blau, aber rasch verderbend. Bleiacetat gibt eine blauviolette Fällung, die beim Erhitzen blau wird. Eisenchlorid beeinträchtigt die Farbe der Önidinlösung einen Augenblick, ohne eine charakteristische Färbung hervorzurufen, sodann wird die Substanz zerstört (Unterschied vom Myrtillidin).

Umwandlung in Delphinidin.

Bei der Bestimmung nach Zeisel verliert Önidin zwei Methyle.

I. 0,1895 g gaben 0,2178 AgJ (Zusatz von 3 ccm Essigsäureanhydrid).

II. 0,1837 g „ 0,1889 AgJ („ „ 3 ccm Phenol).

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_7Cl$	Gef. I	Gef. II
$2OCH_3$	16,91	15,18	13,59

Digitized by Google

Aus der mit Essigsäureanhydrid oder Phenol vermischten Jodwasserstoffsäure krystallisiert beim Erkalten ein Jodid in derben rotbraunen Prismen. Wir verdünnten die Säure mit etwas Äther und filtrierten die Krystalle ab. Sie wurden mit Alkohol, worin sie sehr leicht löslich waren, aufgenommen und mit einigen Tropfen konz. Salzsäure und gefälltem Chlorsilber in chlorwasserstoffsaures Salz übergeführt. Dieses krystallisierte nach dem Versetzen der alkoholischen Lösung mit dem halben Volumen 20prozentiger Salzsäure beim Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade in schönen Prismen mit lebhaftem grünem Metallglanz aus. Das Produkt war identisch mit Delphinidinchlorid. In 7prozentiger Schwefelsäure war es in der Hitze merklich löslich, in der Kälte krystallisierte es vollständig aus in dunklen Drusen spitzer Prismen. In 3prozentiger Salzsäure war die entmethylierte Verbindung leicht löslich mit braunroter, in der Hitze mehr blaustichiger Farbe. Übereinstimmend mit Delphinidin war auch die Krystallisation (farblose zugespitzte Prismen) der Pseudobase, die man beim Erwärmen des Chlorides mit 50prozentigem Alkohol und Einengen auf dem Uhrglase leicht erhielt.

Spaltung des Önidins durch Alkali.

Beim Erwärmen mit viel konz. Kalilauge erfolgt die Zersetzung des Farbstoffs so leicht, daß die Flüssigkeit sich entfärbt, noch ehe sie siedet.

Auch bei der vorsichtigsten Ausführung des Versuches liefert Önidin nicht Phloroglucinmethyläther, sondern Phloroglucin selbst. Wir trugen 0,6 g Önidinchlorid in 40 g 75prozentige Kalilauge ein und erhitzten 4 Minuten lang auf 110°. Die mit Natriumbicarbonat gewaschene ätherische Lösung des Reaktionsproduktes hinterließ beim Verdampfen 0,085 g Phloroglucin, das zufolge der Bestimmung nach Zeisel kein Methoxyl enthielt.

In anderen Versuchen haben wir die Temperatur auf 220—240° gesteigert, um den Abbau zu einer Phenol-

Digitized by Google

carbonsäure zu vervollständigen. Die mit Bicarbonatlösung vom Phloroglucin getrennte Oxysäure enthielt Methoxyl, aber nicht in stöchiometrischer Menge, da das Alkali bei der hohen Temperatur auf die Methyläther destruktiv wirkt.

0,0456 g gaben 0,0348 AgJ (nach Zeisel).

	Ber. für $C_8H_8O_5$	Gef.
OCH_3	16,85	10,08

Auch nach der Löslichkeit und nach den Reaktionen war das saure Spaltungsprodukt nicht einheitlich. Es bestand wahrscheinlich aus einem Gemenge von Gallussäure, einem Monomethyläther derselben und von Pyrogallol, welches bei der Trennung vom Phloroglucin leicht mit der Säure in die Bicarbonatlösung übergeht.

Das Produkt gab eine Fällung mit Bleiacetat, Rosafärbung mit Cyankalium, mit oxydhaltigem Ferrosalz blauviolette, dann schwarzblaue Färbung, auch mit Eisenchlorid allein eine blauschwarze Lösung. Von den beiden Monomethyläthern der Gallussäure gibt nur die meta-Verbindung[1]) eine solche Eisenreaktion. Da wir aber hier mit einer Beimischung von Gallussäure zu rechnen haben, so kann ebensowohl der von J. Herzig und J. Pollak[2]) sowie von E. Fischer und O. Pfeffer[3]) beschriebene para-Methyläther vorliegen.

II. Der Heidelbeerfarbstoff.

Gewinnung des Myrtillinchlorides, $C_{22}H_{23}O_{12}Cl$.

Die getrockneten Heidelbeeren des Handels sind als Ausgangsmaterial ungeeignet, da der Farbstoff beim Dörren der Beere leicht Veränderung erleidet. Der chlorwasserstoffhaltige alkoholische Auszug der Beere darf nicht bräunlichrot sein; ist der Farbstoff unversehrt, so zeigt die Lösung rein blaurote Farbe. Man gewinnt

[1]) W. Vogl, Monatsh. 20, 397 (1899).
[2]) Monatsh. 23, 702 (1902).
[3]) Diese Annalen 389, 212 (1912).

Digitized by Google

das Myrtillin aus frischen Heidelbeeren, und zwar am besten nur aus den Häuten. Für unsere Versuche sind dieselben noch getrocknet und gemahlen worden, wir finden es aber ratsam, das Material ungetrocknet zu extrahieren.

Die frischen Beeren werden mit der Fruchtpresse zerrieben und gequetscht, dann bedient man sich der hydraulischen Presse, um die Häute noch scharf abzupressen; ihre Trocknung geschah im heißen Luftstrom.

Das Trockengewicht der Häute beträgt 6 Proz. der Beere; sie enthalten die Hälfte vom Farbstoff derselben.

Das beste Extraktionsmittel für die gepulverten Häute ist alkoholische Salzsäure. Aber in der Kälte wird der Farbstoff zu träge gelöst, während beim Erhitzen das Glucosid leicht angegriffen wird. Wir führen deshalb die Extraktion mit siedendem absolutem Äthylalkohol (oder Methylalkohol) aus, dem nur ein paar Tropfen alkoholischer Salzsäure zugesetzt sind. 500 g des gepulverten Materials werden mit einem Liter Lösungsmittel eine Stunde lang im Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt; nach dem Erkalten fügt man 125 ccm 2 prozentiger alkoholischer Salzsäure hinzu, saugt den Extrakt ab und wiederholt mit dem noch stark farbstoffhaltigen Material das Auskochen mit Alkohol ein- oder zweimal.

Der alkoholische Extrakt wird mit Äther gefällt, und zwar 1 Liter mit 2—3 Liter Äther. Einen großen Vorteil für die Reinheit des Niederschlages bietet es, zu der Lösung vor dem Fällen etwa das Doppelte ihres Volumens Eisessig hinzuzufügen; dadurch wird viel von den lästigen Begleitstoffen des Anthocyans in Lösung gehalten. Auch unter diesen günstigen Bedingungen ist der Niederschlag (getrocknet etwa 17—18 g) sirupös und noch sehr unrein.

Die Fällung in der Form des Bleisalzes war für die Reinigung des Myrtillins ohne Nutzen. Hingegen gelingt es auf folgende Weise, die Rohfällung in reinen, krystallisierten Farbstoff überzuführen:

Digitized by Google

1. Durch die Fällung mit Pikrinsäure, die mit Myrtillin ein dem Öninpikrat ähnliches Salz liefert.

Dieses Verfahren haben wir bis jetzt in größerem Maßstabe nur bei einem ungünstigen Ausgangsmaterial angewandt, bei der Verarbeitung von käuflichen getrockneten Heidelbeeren. Das Pikrat und das Chlorid daraus waren daher nicht rein; die Substanz hat nur zur Gewinnung von Myrtillidin gedient.

2. Durch Fällung mit Chlorwasserstoff aus wäßriger Lösung. Durch diese Reinigung erhält man das Myrtillinchlorid zwar noch amorph, aber rein. Ein Merkmal der Reinheit ist der schöne Bronzeglanz der getrockneten Präparate; solange die Fällungen grün trocknen, sind sie nicht rein genug zur Krystallisation.

Die Fällung des Chlorides mit Salzsäure hat den Nachteil großer Verluste; die Mutterlaugen sind von tiefer Farbe. Da es kein Mittel gab, das Farbsalz daraus rein zu gewinnen, wurde durch 3—4 Minuten langes Erhitzen die Spaltung des Glucosides ausgeführt. Das Myrtillidinsalz fiel ziemlich vollständig aus, aber es war nicht krystallisierbar.

Die karminrote sirupöse Fällung aus 1 kg trockner Beerenhäute wurde mit möglichst wenig Wasser (z. B. 300 ccm) verrieben und die Lösung von farblosen Flocken abfiltriert; wir vermischten sie unter Eiskühlung mit 400 ccm konz. Salzsäure. Dabei schied sich das Chlorid ab als dichter flockiger Niederschlag von schön roter Farbe. Wir haben ihn ein zweites Mal mit Wasser angerieben und abermals etwas farblose Substanz mit einem kleinen Teil des Farbstoffs ungelöst gelassen; das Filtrat (230 ccm) ist mit 320 ccm konz. Salzsäure wieder gefällt worden.

Das gefällte Myrtillinchlorid wurde in 2prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure gelöst und in einem mit Äther beschickten Exsiccator langsam in Fraktionen abgeschieden. Eine geringe erste Ausscheidung trennten wir nach 24 Stunden ab, die Haupt-

Digitized by Google

fraktion (2,3 g) fiel in weiteren 2 Tagen aus. Sie war dunkel bronzebraun mit schönem kupfrigem Glanz und erwies sich unter dem Mikroskop als homogen, aus regelmäßigen kugligen Gebilden bestehend.

In solchem Zustand läßt sich der Farbstoff gut aus methylalkoholisch-wäßriger Salzsäure krystallisieren nach dem von Willstätter und Everest für Cyanin angegebenen Verfahren. Die Lösung in Holzgeist wird mit einem Drittel 9 prozentiger Salzsäure vermischt und zum Verdunsten des Alkohols aufgestellt. Das in Drusen von käfergrün glänzenden Prismen langsam abgeschiedene Chlorid haben wir zum Umkrystallisieren nochmals in einem Gemische von Methyl- und Äthylalkohol (1,4 g in 150 ccm) aufgelöst und mit 65 ccm 9 prozentiger Salzsäure vermischt; nach 10 Minuten krystallisierte das Chlorid (0,7 g) in einzeln ausgebildeten flachen Prismen aus. Die Mutterlauge lieferte beim Verdunsten des Alkohols noch eine weitere Ausscheidung.

Beschreibung und Analyse.

Amorphes und krystallisiertes Myrtillinchlorid stimmten in der Zusammensetzung überein; das erstere hinterließ 0,5 Proz. Asche, die bei den unten stehenden Analysen von der angewandten Substanz abgezogen worden ist. Die umkrystallisierte Substanz war aschefrei.

Die Trocknung geschah im Exsiccator und ergab danach bei 50° im Hochvakuum nur eine geringfügige Abnahme. Die Erfahrung fehlte uns noch, daß unter diesen Bedingungen Wasser in den Anthocyansalzen gebunden bleibt. Aus unseren Zahlen ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß das Myrtillinchlorid noch ein halbes Mol Wasser enthalten hat; diese Annahme wird gestützt durch das Verhalten des Althaeinchlorides (siehe Abhandlung VII) beim Trocknen.

0,5571 g, umkrystallisiert, verloren im Exsiccator 0,0605 g.

Ber. für $C_{21}H_{23}O_{11}Cl.4H_2O$		Gef.
$3^1/_2 H_2O$	10,76	10,86

Digitized by Google

Amorphes Präparat:

I. 0,1701 g gaben 0,3157 CO_2 und 0,0664 H_2O.
II. 0,1557 g „ 0,2919 CO_2 „ 0,0605 H_2O.
III. 0,1042 g „ 0,0282 AgCl (im offenen Gefäß gefällt).
IV. 0,1200 g „ 0,0315 AgCl (desgleichen).

Umkrystallisiertes Präparat:

V. 0,1500 g gaben 0,2782 CO_2 und 0,0580 H_2O.
VI. 0,1998 g „ 0,3711 CO_2 „ 0,0763 H_2O.
VII. 0,1220 g „ 0,0353 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{22}H_{23}O_{12}Cl.{}^1/_2H_2O$	Gef. I	II	III	IV	V	VI	VII
C	50,42	50,62	50,18	—	—	50,58	50,65	—
H	4,62	4,37	4,34	—	—	4,33	4,27	—
Cl	6,77	—	—	6,70	6,49	—	—	7,16

Das Myrtillinchlorid löst sich in Wasser sehr leicht, die braunrote Flüssigkeit wird beim starken Verdünnen allmählich entfärbt durch Bildung der Pseudobase. In alkoholischer Lösung tritt diese Erscheinung langsamer ein, durch Zusatz von Chlorwasserstoff wird sie gehemmt. Die Löslichkeit des Chlorides in absolutem Alkohol und in Methylalkohol ist sehr verschieden, in letzterem groß, in Äthylalkohol zum Unterschied von dem ziemlich leicht löslichen Althaeinchlorid nur gering. Die Farbe in alkoholischer Lösung ist schön blaustichigrot, bei Gegenwart von Chlorwasserstoff carminrot, in wäßriger Säure braunrot, etwas weniger blaustichig als Althaein und merklich weniger als Önin.

In 7 prozentiger Schwefelsäure ist Myrtillin sehr leicht löslich, auch in konz. Säure leicht mit Orangefarbe. In niedrigprozentiger Salzsäure ist Myrtillin sehr leicht löslich, in 5 prozentiger schon weniger, in 10 prozentiger nur wenig, in 20 prozentiger ist es fast nicht löslich, weniger als Önin, während Althaein leichter löslich ist als dieses.

Einen kleinen Unterschied zwischen Myrtillin und Althaein beobachteten wir auch bei der Eisenchloridreaktion; sie ist zwar bei beiden in der Farbe ziemlich übereinstimmend, nämlich in alkoholischer Lösung schön

Digitized by Google

blau (Althaein violettblau), beim Verdünnen mit Wasser blauviolett, aber die Farbe ist in der wäßrig-alkoholischen Lösung bei Myrtillin beständiger als bei Althaein.

In den übrigen Merkmalen sind die beiden Glucoside des Myrtillidins sehr ähnlich.

In Natronlauge schlägt die Myrtillinlösung in reines Blau um, das namentlich beim Verdünnen sehr rasch verblaßt. Mit Soda gibt Myrtillin nur ein Blauviolett, das beim Verdünnen etwas beständiger ist. Von basischem oder neutralem Bleiacetat wird das Bleisalz in dunkelblauen Flocken gefällt, mit Kupfersulfat entsteht eine stumpfrote Fällung.

Das Pikrat ist schwer löslich und bildet schöne rote Nadeln.

Absorptionsspektrum. Myrtillinchlorid, 0,015 g in 50 ccm 7 prozentiger Schwefelsäure.

$2^1/_2$ mm-Schicht: 559 . 552 ... 543 — 491 .. 481
5 mm- „ : 587 . 574 .. 564 — 455 ... bis zum Ende.

Die Absorption vermindert sich im Gelb ganz allmählich und ist auch gegen Violett hin unscharf begrenzt.

Myrtillidinchlorid, 0,007 g in 50 ccm Alkohol.

$2^1/_2$ mm-Schicht: 596 .. 591 — 575 — — 513 . 501
5 mm- „ : 604 .. 599 — 493 ... 487 | 455 .
10 mm- „ : 609 .. 605 — 478 ... bis zum Ende.

Das Band reicht etwas weiter nach Orange hin als beim Önidin und ist in der blauen und violetten Region noch mehr verschleiert.

Myrtillidinchlorid, $C_{16}H_{13}O_7Cl$.

Das Glucosid wird wie Cyanin und Önin von siedender 20 prozentiger Salzsäure leicht gespalten. Von reinem Myrtillin war für diese Reaktion nur eine sehr kleine Menge verfügbar, die für die Kennzeichnung des Myrtillidins hingereicht hat. Die Analysenpräparate sind hingegen aus nicht krystallisierbarem Myrtillin (gewonnen aus getrockneten Heidelbeeren des Handels) dargestellt und auf folgende Weise gereinigt worden. In Mengen

Digitized by Google

von etwa 0,01 g lösten wir das Myrtillidinchlorid in Wasser und vermischten die von unlöslicher dunkelgefärbter Substanz abfiltrierte Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Salzsäure. Beim Erhitzen zum Sieden fiel in einigen Minuten das Chlorid aus in einheitlichen Krystallen mit lebhaftem, grünlichem Metallglanz.

Myrtillidinchlorid krystallisierte in fächerartigen Garben, die sich aus dunkelbraunen, mäßig zugespitzten Prismen zusammensetzten, selten in einzeln ausgebildeten Prismen. Die Substanz stimmte mit dem Spaltungsprodukt des Glucosides aus Althaea rosea in den Farberscheinungen, der Löslichkeit, namentlich in verdünnten Säuren, der Eisenchloridreaktion und in den übrigen Merkmalen vollkommen überein; sie wird in der VII. Abhandlung dieser Reihe genauer beschrieben.

Auch die Methoxylbestimmung nach Zeisel und die nachfolgenden Analysen haben die Identität bestätigt.

0,8577 g, lufttrocken, verloren im Hochvakuum bei 135° 0,0648 g.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_7Cl.1^1/_2H_2O$	Gef.
$1^1/_2H_2O$ 6,98	7,56

I. 0,2219 g gaben 0,4486 CO_2 und 0,0720 H_2O.
II. 0,1557 g „ 0,0576 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_7Cl$	Gef. I	Gef. II
C	54,46	55,10	—
H	3,71	3,63	—
Cl	10,06	—	9,15

Da dieses Chlorhydrat beim Trocknen etwas Salzsäure verloren hat (vergleiche bei der Darstellung aus Althaein), so ist es zweckmäßiger, die Analyse auf die chlorwasserstofffreie Substanz umzurechnen.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_7$	Gef.
C	60,74	60,87
H	3,80	3,68

Digitized by Google

VII. Über den Farbstoff der Althaea rosea;

von *Richard Willstätter* und *Karl Martin.*

Einleitung.

Das Anthocyan der Stockrose oder schwarzen Malve ist dem Farbstoff des Weines sehr ähnlich, man hat sogar die Identität beider vermutet. Die Blüte findet bekanntlich zum Färben des Weines in bedeutendem Maße Verwendung.

Gleichlaufend mit der voranstehenden Untersuchung des Wein- und Heidelbeerfarbstoffes ist die Isolierung des Althaeafarbstoffes in krystallisiertem Zustand ausgeführt und das bei der Spaltung des Glucosides entstehende Anthocyanidin untersucht worden. Das Anthocyan ist vom Önin erheblich verschieden, aber es ist mit dem Myrtillin nahe verwandt und das zuckerfreie Spaltungsprodukt des Malvenfarbstoffes ist sogar identisch mit dem Myrtillidin aus der Heidelbeere. Es ist eine Monomethylverbindung des Delphinidins und dieses ist daraus durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden.

Der Zusammenhang mit den anderen Arbeiten dieser Reihe nötigt uns, da äußere Umstände die Fortsetzung unserer Versuche verzögern, die vorliegende Untersuchung zu veröffentlichen, obwohl sie noch des Abschlusses entbehrt. Unser Ausgangsmaterial, die käufliche trockne Blüte, war zwar farbstoffreich, aber nichtsdestoweniger von ungünstiger Beschaffenheit, vermutlich nicht gut getrocknet. Da überdies in der Althaeablüte neben dem Anthocyan eine große Menge von Pflanzenschleim enthalten ist, so war die Reinigung des Farbstoffs langwierig. Es wird nützlich sein, mit besserem Pflanzenmaterial die Arbeit zu wiederholen und sie weiter zu führen.

Das Anthocyan, welches wir im folgenden beschreiben, ist wie das ihm ähnliche Myrtillin ein Mono-

Digitized by Google

glucosid des Myrtillidins. Es bedarf aber noch der Bestätigung, daß in der frischen Blüte das Monoglucosid vorkommt und daß nicht erst bei einer der Vornahmen für die Isolierung, z. B. bei der Ausfällung des Chlorides mit ziemlich starker Salzsäure die Hydrolyse einer komplizierten Verbindung eingetreten ist. Da wir in vielen anderen Blüten nur Diglucoside angetroffen haben, so darf eine solche Annahme nicht unberücksichtigt bleiben.

Ein zweiter unsicherer Punkt ist die Stellung des Methyls im Myrtillidin. Aus einigen Beobachtungen, nämlich der Eisenchloridreaktion des Farbstoffes und der Bildung von Gallussäure beim Erhitzen mit Alkali, ist zu schließen, daß nicht der Pyrogallolrest die Methylgruppe trägt. Demnach bleibt es eine Aufgabe weiterer Versuche, zu ermitteln, welches von den drei Hydroxylen des Trioxypyryliums methyliert ist.

Zur Geschichte.

Vor mehr als 50 Jahren ist der Farbstoff der schwarzen Malve in Deutschland, namentlich in Bayern, zum Färben und Drucken angewandt worden und die bayerische Regierung hat Untersuchungen über seine chemische Natur angeregt. Die Farblacke sind von L. A. Buchner, von F. Elsner und besonders von E. Kopp[1]) geprüft und beschrieben worden. Mit Eisen gebeizte Baumwolle färbt sich in dem wäßrigen Auszug der Malvenblüte schwarzblau, mit Tonerdebeize wird die Farbe veilchenblau, auf Zinnbeize blauviolett. Nach Kopp sollen diese Farben dem Licht und der Luft besser widerstehen als die Blauholzfärbungen; mit der Zeit bleichen sie indessen aus und sie sind nicht seifenecht.

Die erste eingehende Untersuchung des Farbstoffs der Stockrose ist im Jahre 1892 als Dissertation aus

[1]) Bull. de la Soc. d'encouragement 1860, S. 332; Polyt. Zentralbl. 1860, S. 1540.

Digitized by Google

dem Laboratorium Hilgers von R. Glan[1]) veröffentlicht worden. Glan versucht die Isolierung durch Extraktion der Blüten mit einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol und durch Fällen mit Bleiacetat. Durch Zersetzen des Bleisalzes, Abdampfen der erhaltenen Lösung, Ausziehen des Rückstands mit Alkohol und Fällen mit Äther wird ein dunkelrotes Pulver gewonnen. Glan findet, daß der Farbstoff ein Glucosid ist; sein Spaltungsprodukt, das beim Kochen mit verdünnter Säure neben Glucose entsteht, soll bei der Zersetzung durch Ätzkali Brenzcatechin und weiterhin Protocatechusäure liefern. Bemerkenswert ist eine weitere Darstellungsweise von Glan, die im Erhitzen der Blüten mit 30 prozentiger Schwefelsäure und Fällen des Farbstoffs mit Wasser besteht. Bei diesem Versuche hat Glan die Hydrolyse des Glucosides bewirkt und das Sulfat des Anthocyanidins, nicht rein allerdings, in Händen gehabt, ohne die basischen Eigenschaften des Farbstoffs zu erkennen.

Eine neuere Untersuchung des Anthocyans von Althaea rosea hat V. Grafe[2]) veröffentlicht; sie bedeutet keinen Fortschritt für die Isolierung und für die chemische Kennzeichnung des Farbstoffs.

Zum Extrahieren wendet Grafe absoluten Alkohol an, obwohl er sehr wenig Anthocyan aufnimmt. Dann wird der Farbstoff mit basischem Bleiacetat gefällt und in zwei Anteile zerlegt durch Behandeln des aus dem Bleisalz in Freiheit gesetzten Produktes mit Alkohol. Ein Teil, welcher Glucosidnatur besitzt, ist in Alkohol unlöslich, in Wasser löslich; eine andere Fraktion ist alkohollöslich. Zur Gewinnung dieses alkohollöslichen Anthocyananteils gibt Grafe ein zweites Verfahren an, das auf den Beobachtungen von Glan beruht; die Blüten werden mit Schwefelsäure 1:1 einige Stunden lang auf

[1]) Inaug.-Diss, Erlangen 1892.

[2]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss., math.-nat. Kl. **115**, 975 (1906); **118**, 1033 (1909).

Digitized by Google

dem Wasserbad erhitzt und der Auszug durch Verdünnen gefällt.

Dem Glucoside, das als zweibasische Säure mit einer Aldehydgruppe betrachtet wird, schreibt Grafe die Formel $C_{20}H_{30}O_{13}$ zu, dem zuckerfreien Farbstoff die Formel $C_{14}H_{16}O_6$. Um die Beziehung zwischen beiden Farbstoffen zu erklären, nimmt Grafe an, daß bei der Abspaltung des Zuckers zugleich Austritt von Wasser und Sauerstoffentziehung stattfinde.

Als Produkte der Alkalischmelze werden Hydrochinon und Brenzcatechin genannt.

Gewinnung des Althaeins.

Die Blüten der schwarzen Malve oder Stockrose (Althaea rosea Cav.), die unter dem Namen „Flores malvae arboreae" offizinell sind, haben wir in getrocknetem Zustand verarbeitet. Der Anthocyangehalt dieser farbstoffreichen Blüte ließ sich durch colorimetrischen Vergleich mit Lösungen des isolierten Althaeins annähernd ermitteln, er betrug etwa 11 Proz.

Mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren gelingt es nicht, den Blütenfarbstoff zu extrahieren, da die Filtration durch große Mengen von Pflanzenschleim vereitelt wird. Alkoholische Auszüge sind gut filtrierbar, aber der Farbstoff wird von reinem Methyl- und Äthylalkohol sowie von Eisessig viel zu träge extrahiert.

Wir finden es viel zweckmäßiger, die gepulverten Blüten mit 2 prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, wodurch der Farbstoff in der Kälte rasch und ziemlich vollständig extrahiert wird, ohne daß Abspaltung von Zucker erfolgt. Im dunkelroten Extrakte findet sich, wie die Amylalkoholprobe zeigt, noch der gesamte Farbstoff in der Form des Glucosides.

Von dem Blütenmehl wurden 10 kg in Porzellanschalen mit 10 Liter 2 prozentiger methylalkoholischer Säure vermischt und auf eine Steinzeugnutsche gefüllt,

Digitized by Google

deren Siebplatte mit Koliertuch und einer Schicht von grobgemahlenem Talk bedeckt war. Den Extrakt haben wir sogleich abgesaugt und das Mehl unter abwechselndem Einsaugen der Flüssigkeit und Abstellen des Vakuums mit weiteren 30 Litern desselben Lösungsmittels behandelt. Die Pflanzensubstanz war am Ende sandig und hellrot, das Filtrat, dessen Menge 34 Liter betrug, enthielt gegen 90 Proz. vom Farbstoff der Blüte.

Aus dem Extrakte kann durch Äther das Chlorid des Althaeins ausgefällt werden. Dasselbe ist etwa mit dem Vierfachen seines Gewichtes von farblosen Beimischungen verdünnt und erfordert bis zur Krystallisation eine langwierige Reinigung, die uns auf verschiedenen Wegen gelungen ist. Die im folgenden beschriebene Arbeitsweise hat indessen nicht die Bedeutung einer fertigen Methode.

Ein Verfahren gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des Althaeinchlorides in Salzsäure. Es ist allerdings zur Ausfällung eine viel höhere Chlorwasserstoffkonzentration erforderlich als z. B. bei Delphinin und Önin, nämlich ein HCl-Gehalt von etwa 20 Proz., solange der Farbstoff noch sehr unrein ist. Beim Aufstellen der Lösung in einem mit konz. Salzsäure beschickten Exsiccator erfolgt die Abscheidung des Salzes in Fraktionen, von denen die erste zu verwerfen ist und die nachfolgenden derselben Behandlung noch einmal unterzogen werden.

Eine zweite Reinigung beruht auf der Abscheidung des Althaeins in Form seines schwer löslichen und gut krystallisierenden Pikrates; schon das mit Äther ausgefällte Chlorid gibt mit verdünnter alkoholischer oder mit wäßriger Pikrinsäure Krystallisationen des Pikrates, die sich aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen und beim Zersetzen mit Salzsäure ziemlich reines Althaeinchlorid liefern.

Diese Erfahrungen haben sich erst im Laufe der Verarbeitung einer großen Substanzmenge ergeben, die

Digitized by Google

noch auf eine umständliche Weise ausgeführt worden ist; es wird für die Folge möglich sein, den Weg der Reinigung abzukürzen. Bei unseren ersten Versuchen haben wir zunächst den Farbstoff in der Form seines Bleisalzes abgeschieden und daraus mit Salzsäure das Chlorid wieder gewonnen, nicht viel reiner als zuvor. Ein bedeutender Teil der farblosen Begleitstoffe geht in die Bleisalzfällungen mit, die alte Methode ist daher für die Isolierung der meisten Anthocyane unzweckmäßig. Sodann wurde das Althaein in der ganzen Menge in sein Pikrat übergeführt und dieses mehrmals umkrystallisiert. Das hieraus gewonnene Farbsalz war noch nicht so einheitlich, daß es sich hätte krystallisiert erhalten lassen. Daher ist die Reinigung vervollständigt worden durch fraktionierte Abscheidung aus alkoholischer Lösung mit Äther und namentlich durch wiederholtes fraktioniertes Ausfällen mit Chlorwasserstoff aus wäßriger Lösung.

Der salzsaure methylalkoholische Auszug wurde unter Rühren mit einer konz. Lösung von Bleiacetat gefällt, der Niederschlag war tief blau. Auf Filtrierpapier läuft die Farbstofflösung anfangs rot aus, später, nach dem Ausfallen von viel Bleisalz, farblos, aber der Tropfen trocknet auf dem Papier zu einem dunkelvioletten Fleck ein. Erst mit einem größeren Überschuß von Bleiacetat oder leichter mit basischem Bleiacetat wird die Ausfällung vollständig. Wir haben das beim Versetzen mit Bleiacetat bis zur Aufhellung des Extraktes abgeschiedene Salz und den Rest, der schwieriger ausfällt, getrennt gewonnen.

Das Bleisalz versetzten wir mit einem geringen Überschuß von 10 prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure und fällten nach dem Abfiltrieren vom Chlorblei das Farbsalz mit Äther aus; es bildete Flocken, die sich durch Feuchtigkeitsaufnahme in eine dunkelrote sirupöse Masse verwandelten. Das Chlorid wurde mit warmem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Die Flüssigkeit war nicht klar, zum Fil-

Digitized by Google

trieren verrührten wir sie mit Talk und saugten sie durch eine feuchte Talkschicht ab, auf welcher dunkle zähe Massen zurückblieben. Das Filtrat haben wir mit einem bis zwei Volumen heiß gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt, worauf es sich trübte und langsam das Pikrat als rotbraunen Niederschlag abschied. Dasselbe ist aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Pikrinsäure oder aus heißem Wasser umkrystallisiert worden.

Das Althaeinpikrat krystallisiert in Büscheln feiner Nadeln oder in Prismen von brauner Farbe, in getrocknetem Zustand ist es braunrot. Es löst sich in kaltem Alkohol leicht, in heißem sehr leicht; von kaltem Wasser erfordert es 500, von heißem 160 Teile zur Lösung.

Die Zerlegung des Pikrates geschah durch Auflösen in 10 prozentiger methylalkoholischer Salzsäure und Ausfällen mit der vierfachen Menge Äther; das in Flocken abgeschiedene Chlorid wurde mit Äther gründlich ausgewaschen, bis es frei von Pikrinsäure war. Da die Krystallisation des Althaeinsalzes aus methylalkoholisch-wäßriger Salzsäure noch nicht gelang, haben wir es zunächst aus chlorwasserstoffhaltiger methylalkoholischer Lösung in einem mit Äther beschickten Exsiccator langsam in Fraktionen ausgefällt und die ersten verworfen. Die Hauptfraktionen der Ätherfällung sind sodann in verdünnter Salzsäure gelöst und über konzentrierter Säure im Exsiccator aufgestellt worden; auch dabei ließ sich ein weniger reiner erster Anteil abtrennen. Die Hauptfraktion war dunkelbraun und bronzeglänzend, unter dem Mikroskop erwies sie sich aus kugligen Aggregaten von undeutlich krystallinischer Struktur bestehend.

In diesem Zustand war das Althaeinchlorid rein zur Analyse und für die Krystallisation. Diese ist sehr schön erzielt worden durch Auflösen von je 0,5 g des gefällten Chlorides in 5 ccm 2 prozentiger methylalkoholischer Salzsäure und Versetzen mit 1 ccm konzentrierter wäßriger Säure. Die Lösung wurde in einer mit Papier bedeckten Schale zum Verdunsten des Methylalkohols

Digitized by Google

aufgestellt. In einem Tage schied sich, in dem Maße, als der Holzgeist verdampfte, das Althaeinchlorid als einheitliche Krystallisation von großen bronzeglänzenden Prismen ab.

Beschreibung und Analyse.

Die Krystalle enthalten Wasser, das zum größeren Teile bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig aber erst bei 100° im Hochvakuum abgegeben wird; bei verschiedenen Darstellungen, von welchen nur zwei Beispiele angeführt werden sollen, schwankte der Wassergehalt zwischen 10 und 15 Proz.

I. 0,8824 g verloren im Exsiccator 0,0894 g, bei 100° im Hochvakuum weitere 0,0219 g.

II. 1,7843 g verloren im Hochvakuum bei 100° 0,1950 g.

	Ber. für $C_{22}H_{23}O_{11}Cl.4H_2O$	Gef. I	II
$4H_2O$	12,28	12,61	10,93

Präp. I. 0,1587 g, entwässert, gaben 0,3027 CO_2 u. 0,0641 H_2O.
„ I. 0,1086 g gaben 0,0304 AgCl (nach Carius).
„ II. 0,2055 g gaben 0,3919 CO_2 und 0,0806 H_2O.
„ II. 0,1800 g „ 0,0516 AgCl (nach Carius).
„ III. 0,1398 g „ 0,2668 CO_2 und 0,0599 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{23}O_{11}Cl$	Gef. I	II	III
C	51,30	52,02	52,01	52,05
H	4,50	4,52	4,39	4,79
Cl	6,89	6,92	7,09	—

Hinsichtlich der Verteilung zwischen Amylalkohol und Salzsäure steht der Farbstoff zwischen den Diglucosiden und den Anthocyanidinen, er geht nämlich in beträchtlichem Maße in die amylalkoholische Schicht, läßt sich dieser indessen zum Unterschied von den zuckerfreien Farbstoffen mit verdünnter Säure entziehen. Es zeigt sich dabei, daß die Präparate eine Beimischung des Anthocyanidins enthalten, welche auch die Ergebnisse der Analyse beeinflußt zu haben scheint.

Die Prismen des Farbstoffs sind mitunter in der Durchsicht braunrot, gewöhnlich sind sie derb ausgebildet und undurchsichtig.

Digitized by Google

In kaltem Wasser ist das Salz mit braunroter Farbe leicht löslich, beim Verdünnen oder Erwärmen hellt sich die Flüssigkeit durch Bildung der Pseudobase stark auf. In verdünnter, z. B. $^1/_2$ bis 2 prozentiger Salzsäure löst sich das Glucosid sehr leicht, noch in 5 prozentiger Säure beträchtlich, nämlich in ungefähr 80 Teilen, selbst 2 n-Salzsäure wird noch stark angefärbt. Mit steigender Konzentration nimmt die Löslichkeit ab, sie ist aber größer als die des Önins, nämlich in 20 prozentiger Chlorwasserstoffsäure ungefähr wie bei jenem in 10 prozentiger. In 7 prozentiger Schwefelsäure ist das Chlorid mit blaustichig braunroter Farbe leicht löslich, in Eisessig ist es fast unlöslich. In Äthylalkohol löst es sich ziemlich leicht, in Methylalkohol leicht, die Farbe in beiden ist prachtvoll violettrot. Auf vorsichtigen Zusatz von Eisenchlorid wird sie intensiv violettblau bis blau, beim Verdünnen mit Wasser violett. Diese Eisenchloridreaktion unterscheidet sich etwas von der des Myrtillins durch geringere Beständigkeit in wäßriger Flüssigkeit. Im übrigen sind die Unterschiede vom Myrtillin geringfügig. Das letztere ist in absolutem Alkohol, ferner in mäßig konzentrierter Salzsäure schwerer löslich, und seine Farbe in wäßriger Säure zeigt merklich weniger Blaustich.

Mit Natronlauge gibt unser Farbstoff eine blaue, mit Soda beim Neutralisieren eine violette, dann mit überschüssigem Reagens gleichfalls eine blaue Lösung.

Spezifische Drehung. Der Althaeafarbstoff ist stark linksdrehend und zeigt bedeutende Rotationsdispersion.

c = 0,0275, wasserfreies Chlorid in 0,1 proz. Salzsäure; l = 1.

Bei 623 $\mu\mu$: $\alpha = -0{,}18°$; $[\alpha]_{623} = -655°$.
„ 656,3 „ : $\alpha = -0{,}15°$; $[\alpha]_C = -545°$.
„ 692 „ : $\alpha = -0{,}08°$; $[\alpha]_{692} = -291°$.

Myrtillidinchlorid, $C_{16}H_{13}O_7Cl$.

Das beschriebene Malvenanthocyan ist ein Monoglucosid. Zur Hydrolyse lösten wir die Substanz in Wasser, fügten nach dem Erhitzen etwas mehr als das

Digitized by Google

gleiche Volumen konzentrierter Salzsäure hinzu und kochten $2^1/_2$ Minuten. Der abgespaltene Zucker ist noch nicht als Glucose identifiziert worden. Die Ausbeute an Anthocyanidin betrug:

0,1133 g wasserhalt. Subst. aus 0,1520 g, d. i. 74,5 Proz.
0,3806 g „ „ „ 0,5098 g, d. i. 74,7 „
0,6311 g „ „ „ 0,8466 g, d. i. 74,5 „
Die theoret. Ausbeute von $C_{16}H_{13}O_7Cl.2H_2O$ beträgt 75,5 Proz.

Wenn man von reinem Glucosid ausgeht, so tritt das Myrtillidinchlorid bei der Hydrolyse in einheitlichen schönen Krystallen von cyanidinähnlicher Form auf. Sie bestehen in dünnen Nadeln oder in langgestreckten rhombischen Blättern oder in Drusen von Prismen mit domatischen Enden. Die Substanz erscheint rotbraun bis braunschwarz und besitzt metallischen Glanz, in der Durchsicht unter dem Mikroskop sind die Krystalle gelbbraun. Aus Rohprodukten des Glucosides erhielten wir den Farbstoff in kugligen Gebilden; zum Umkrystallisieren löst man ihn bei Siedehitze in angesäuertem Wasser, vermischt dann mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure und läßt erkalten.

Das Chlorid verliert sein Krystallwasser zum großen Teil im Exsiccator, die Trocknung muß im Hochvakuum bei 105° vervollständigt werden.

0,4884 g verloren 0,0445 g

Ber. für $C_{16}H_{13}O_7Cl.2H_2O$		Gef.
$2H_2O$	9,27	9,11

I. 0,1386 g gaben 0,2808 CO_2 und 0,0481 H_2O.
II. 0,1620 g „ 0,3270 CO_2 „ 0,0550 H_2O.
III. 0,1416 g „ 0,0530 AgCl (nach Carius).
IV. 0,1680 g „ 0,0624 AgCl („ „).
V. 0,3075 g „ bei der Methylbestimmung 0,2074 AgJ (mit Zusatz von 4 g Phenol).
VI. 0,2310 g gaben bei der Methylbest. 0,1413 AgJ (ebenso).

	Ber. für	Gef.					
	$C_{16}H_{13}O_7Cl$	I	II	III	IV	V	VI
C	54,46	55,25	55,05	—	—	—	—
H	3,72	3,88	3,67	—	—	—	—
Cl	10,06	—	—	9,26	9,19	—	—
OCH_3	8,80	—	—	—	—	8,91	8,11

Digitized by Google

Da der Salzsäuregehalt des getrockneten Chlorides etwas zu niedrig ist, so ergibt sich die Zusammensetzung des Myrtillidins genauer durch Umrechnung der gefundenen Werte auf die Farbbase.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_7$	Gef. I	Gef. II
C	60,74	60,95	60,72
H	3,83	4,00	3,76

Das Myrtillidinchlorid ist in Äthyl- und Methylalkohol sehr leicht löslich, die Lösungen sind tief violettrot, von viel mehr blauer Nuance als Cyanidin und anscheinend etwas blauer als Önidin, aber weniger blaustichtig als Delphinidin.

Behandelt man die Substanz mit wenig Wasser, so geht ein beträchtlicher Teil mit braunroter Farbe in Lösung, aber sie wird nicht klar, da hydrolytische Spaltung erfolgt. Diese bewirkt, daß der Farbstoff beim Übergießen mit viel Wasser nicht in Lösung geht, sondern seinen Chlorwasserstoff verliert. Beim Erwärmen tritt Aufhellung ein, beim Erhitzen mit Säure kehrt die Farbe zurück. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit viel heißem Wasser erfolgt keine Abscheidung der Farbbase, sondern fast augenblickliche Entfärbung.

In 0,1—1 prozentiger Salzsäure ist Myrtillidin leicht, schon in 3 prozentiger Säure schwer löslich, immerhin viel beträchtlicher wie Cyanidin, in 10 prozentiger Salzsäure unlöslich. Auch in 7 prozentiger Schwefelsäure ist der Farbstoff leicht löslich, in Eisessig fast unlöslich.

Mit Natronlauge oder Natriumcarbonat gibt Myrtillidin eine blaue Lösung, mit Bleiacetat einen blauen, mit Kupferacetat einen rotvioletten Niederschlag. Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung eine intensiv blaue Farbreaktion, beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in Violett um.

Pikrinsäure erzeugt eine flockige Fällung, die sich beim Erwärmen in rotbraune Prismen verwandelt.

Fehlingsche Lösung wird von Myrtillidin in der Hitze reduziert.

Digitized by Google

Alkalischmelze. In 45 prozentiger Kalilauge löst sich Myrtillidin mit blauer Farbe, die rasch in Grün, Oliv und dann in Rotbraun übergeht. Beim Eintragen der Substanz in 75 prozentige Kalilauge entsteht sofort eine tief gelbrote Lösung, die sich beim Kochen aufhellt. Um den Abbau zur Phenolcarbonsäure zu vervollständigen, haben wir die Temperatur bis 230° ansteigen lassen. Durch Ansäuern, Ausäthern und Behandeln mit wenig Natriumbicarbonat wurde das Reaktionsprodukt aufgearbeitet. Der mit Bicarbonat gewaschene Äther enthielt Phloroglucin, das wir durch Schmelzpunkt und Eisenchloridreaktion, Bestimmung des Krystallwassergehaltes (gef. 22,0 und 23,0 Proz.) und Analyse (gef. C 57,13, H 4,67) identifiziert haben.

Die Reinigung der in das Bicarbonat übergehenden Säure war schwierig und verlustreich. Sie gelingt durch Auflösen in Eisessig oder Essigester und fraktionierte Abscheidung mit Benzol. Unreine Anteile fallen zuerst aus, dann krystallisieren fast farblose lange Prismen der Säure, die weiter aus Aceton oder aus Wasser umkrystallisiert wird. Wir erhalten schließlich vierseitige Prismen, in welchen nach dem Verhalten gegen Eisensalze, gegen Bleiacetat und gegen Cyankalium Gallussäure vorzuliegen scheint. Diese Säure enthält kein Methoxyl.

Delphinidinchlorid.

Bei dem Entmethylieren mit Jodwasserstoffsäure lieferte das Myrtillidin schöne Krystalle von jodwasserstoffsaurem Delphinidin, die wir in das Chlorid umgewandelt und ebenso wie das Präparat aus Önidin (vgl. die Abhandlung VI) identifiziert haben. Das Delphinidinsalz bildete prächtige metallglänzende, rhombenförmige Täfelchen.

0,0928 g gaben 0,1811 CO_2 und 0,0282 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_7Cl$	Gef.
C	53,17	53,22
H	3,28	3,40

Digitized by Google

VIII. Über den Farbstoff der wilden Malve;

von *Richard Willstätter* und *Walter Mieg.*

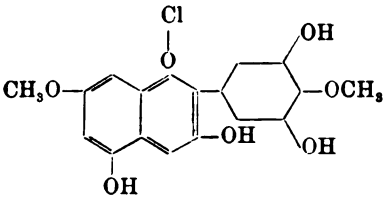
Das Anthocyan der violettblühenden wilden Malve oder Waldmalve (Malva silvestris L.) läßt sich mit Hilfe seiner ausgezeichnet krystallisierenden, schwer löslichen Salze, nämlich durch sein Pikrat, Chlorid und Sulfat, leicht isolieren. Da in vielen Fällen die Nebenbuhler aus dem Reiche der Teerfarben den natürlichen Pigmenten ihren Namen streitig gemacht haben, so ist es nicht leicht, den Anthocyanen Bezeichnungen zu geben. Die Malve zum Beispiel hat bekanntlich dem ersten Anilinfarbstoff den Namen Mauvein abgetreten. Wir nehmen nun die Bezeichnungen Malvin und Malvidin für das neue Anthocyan und sein zuckerfreies Derivat in Anspruch.

Das Malvin ist ein Diglucosid von der Formel $C_{29}H_{34}O_{17}$, oder $C_{29}H_{35}O_{17}Cl$ in der hauptsächlich untersuchten Form des Chlorides; sein Anthocyanidin von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}O_7Cl$ ist isomer mit dem Önidin und nahe verwandt mit ihm. Wie dieses liefert es beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Delphinidin und ist eine Dimethylverbindung desselben, vom Önidin nur durch den Ort eines Methyls unterschieden. Malvidin und Önidin tragen nämlich beide im Pyrogallolrest des Delphinidins ein Methyl; das Ausbleiben der Farbreaktionen mit Eisenchlorid und mit Alaun läßt darauf schließen, daß das mittlere Hydroxyl methyliert ist. Während Önidin beim Erhitzen mit Alkali sofort reines Phloroglucin liefert, entsteht aus dem Malvidin der Monomethyläther desselben, den wir freilich unter diesen Bedingungen mit Phloroglucin gemischt erhalten haben.

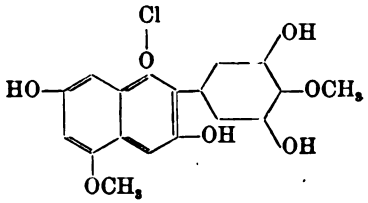
Dem Malvidin ist daher eine der beiden folgenden Konstitutionsformeln zuzuschreiben, von denen die erste größere Wahrscheinlichkeit besitzt:

Digitized by Google

I.



II.



Es wird die Erkennung der beschriebenen Farbstoffe erleichtern, wenn wir in den folgenden Tabellen (S. 124—127) gruppenweise die Eigenschaften der Anthocyane und Anthocyanidine zusammenstellen. Die Tabelle I umfaßt Pelargonin, Cyanin und Delphinin, Tabelle II die zugehörigen Anthocyanidine, Tabelle III Delphinin mit Önin und Malvin und Tabelle IV Delphinidin mit seinen drei Methylverbindungen Myrtillidin, Önidin und Malvidin.

Gewinnung von Malvinchlorid.

Durch die Gefälligkeit der Firma E. Merck in Darmstadt, der wir zu aufrichtigem Dank verpflichtet sind, stand uns ein ausgezeichnetes Material von Blüten der Waldmalve zur Verfügung, die von Stielen und Kelchen befreit und sorgfältig getrocknet waren. Das Pulver der Blüte besaß schöne blauviolette Farbe. Die Extrakte waren mit dem isolierten Anthocyan colorimetrisch sehr gut vergleichbar, die Analyse ergab im Kilogramm der Blüten einen Gehalt von 64 g Malvin, als lufttrocknes Chlorid berechnet.

Unser Verfahren zur Isolierung des Anthocyans ist für die Anwendung der Pikratmethode das schönste Beispiel. Wir begnügen uns allerdings mit einer mäßigen Ausbeute des Farbstoffs, weil es so ein leichtes ist, den Farbstoff in vollkommen reinem Zustand zu gewinnen, während sich die Mutterlaugen weniger günstig verwenden lassen.

Extraktion. Wir beschicken eine Pulverflasche von 15 Liter Inhalt mit dem Gemisch von 10 Liter ungefähr

Digitized by Google

Tabelle I.

	Pelargonin	Cyanin	Delphinin
Zusammensetzung	$C_{27}H_{31}O_{15}Cl.4H_2O$	$C_{27}H_{31}O_{16}Cl.2\,^1/_2H_2O$ ($^3/_4$ Mol. H_2O entweicht erst im Hochvak. bei 105°)	$C_{41}H_{39}O_{21}Cl.12H_2O$ ($2H_2O$ sind fest gebunden)
Komponenten	$C_{15}H_{11}O_5Cl$ + 2 Glucose	$C_{15}H_{11}O_6Cl$ + 2 Glucose	$C_{15}H_{11}O_7Cl$ + 2 Glucose + 2 p-Oxybenzoesäure
Krystallisation	feine Nadeln, scharlachrot, Schmelzp. 180°	rhombenförmige Blättchen, unt. Mikrosk. grauviolett bis braungelb, Schmelzp. 203–204°	prismatische Tafeln, unt. Mikr. blaustichig rot, Schmelzp. 200 bis 203° unt. Zers.
Farbe in verd. Säure	orangerot, in alkohol. Lösung fluorescierend	rot, violett tingierend	blaurot, viel intensiver als Cyanin
Löslichkeit in Wasser und Alkohol	in Wasser merklich löslich, orangefarbig, durch hydrolyt. Spaltung in Violett umschlagend; in Methylalkohol beträchtlich, warm leicht löslich, in Äthylalkohol schwerer	fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr schwer löslich in Alkohol	von Wasser hydrolytisch gespalten unter Fällung der violetten Base, in absolutem Alkohol auch warm schwer löslich, in Methylalkohol schon kalt ziemlich leicht
Löslichkeit in Salzsäure	in verdünnter (1—2 proz.) Säure schwer, in 5 proz. kalt sehr schwer, heiß leicht löslich	schwer löslich in verdünnter Säure, erfordert 7000 Teile 1 proz., dreimal mehr 1,5 proz. Säure	in sehr verdünnter Säure leicht löslich, in 1—2 proz. Säure nur heiß beträchtlich löslich, kalt unlöslich
Löslichkeit in Schwefelsäure	in 7 proz. Säure kalt sehr schwer, warm reichlich löslich	ziemlich leicht in 7 proz. Säure löslich, krystallisiert aus 0,03-proz. Lösung langsam aus	recht schwer löslich in verdünnter, schon in 1 proz. Säure, krystallisiert rasch und reichlich beim Erkalten der 0,03 proz. Lösung in 7 proz. Säure
Isomerisation	leicht isomerisiert	leicht isomerisiert	nicht isomerisiert
Reaktion mit Soda	nur violett	violett, dann blau	violett, dann blau
Reaktion mit Eisenchlorid	keine Reaktion	in alkoholischer Lösung blau, in wäßriger violett	blau in wäßriger wie in alkoholischer Lösung
Pikrat	sehr leicht löslich	leicht löslich, feine rote Nadeln	schwer löslich, Flocken

Digitized by Google

Tabelle II.

	Pelargonidin	Cyanidin	Delphinidin
Zusammensetzung	$C_{15}H_{11}O_5Cl.H_2O$ (das Wasser wird sehr schwer abgegeben)	$C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$ (das Wasser wird sehr schwer abgegeben)	$C_{15}H_{11}O_7Cl.2H_2O$ (die Hälfte des Wass. wird sehr schwer abgegeb.)
Krystallisation	braungelbe, nicht ganz rechtwinklige Täfelchen, rotbraune derbe vierseitige Prismen, gelbbraune schwalbenschwanzförmige Zwillinge	lange braunrote Nad. aus heiß. 20proz. Salzs., sehr spitze rhombenförm. Blättchen aus alkoholisch-wäßr. Salzsäure; im Bad von 220° sofort schmelzend	Täfelchen u. Prismen, längliche Rhomben oder linsenförmig, unter dem Mikroskop rötlichbraun; nicht schmelzend
Farbe in verd. Säure	orangerot	rot, violett tingierend	blaurot, konzentriert braunrot, weniger blau als in Alkohol
Löslichkeit in Wasser und Alkohol	in Wass. beträchtl., heiß leicht mit dunkelgelbroter Farbe lösl., in Methyl- u. Äthylalkohol sehr leicht löslich, violettstichig rot	in Wasser unlöslich, in den Alkoholen sehr leicht löslich mit violettstichig roter Farbe	in Wasser vorübergehend leicht löslich, in den Alkoholen leicht löslich mit bläulichroter Farbe
hydrolyt. Dissoziation	die alkoholische Lösung wird durch Wasser nicht gefällt	die alkoholische Lösung scheidet mit heißem Wasser violette Flocken ab	die wäßr. Lös. scheidet violette Flocken ab, die alkoholische Lös. wird durch heißes Wasser nicht gefällt, sondern entfärbt.
Löslichkeit in verdünnt. Salzsäure	schwer, aber doch beträchtlich löslich, ziemlich leicht in der Hitze	sehr schwer löslich	leicht löslich, auch noch in 3- bis 5 proz. Säure, in 10 proz. heiß ziemlich leicht
Löslichkeit in Schwefelsäure		in 7 proz. Säure beträchtlich löslich	sehr schwer löslich, in 7 proz. fast unlöslich
Reaktion mit Soda	violett, dann blau	violett, dann blau	violett, dann blau
Reaktion mit Eisenchlorid	keine Reaktion	i. Alkoh. blau, beständ.; i. verd. Alkoh. violett, sehr unbeständ.	in Alkoh. beständ. Blau, beim Verd. mit Wass. unbeständ. Blauviolett
Pseudobase	$C_{15}H_{12}O_6$, vierseitige Prismen, Krystallwasser im Exsiccator verlierend	$C_{15}H_{13}O_7$ mit 1 Mol. H_2O, das fest gebunden ist, linsenförmige Krystalle	$C_{15}H_{14}O_8$, im Exsiccator $4H_2O$ verlierend, schöne Prismen, durch Krystallisationskraft ausgezeichn.
Produkte der Spaltung durch Alkali	Phloroglucin + p-Oxybenzoesäure	Phloroglucin + Protocatechusäure	Phloroglucin + Gallussäure

Digitized by Google

Tabelle III.

	Delphinin	Önin	Malvin
Zusammensetzung	$C_{41}H_{39}O_{21}Cl \cdot 12H_2O$ (2 Mol. H_2O sind fest gebunden)	$C_{23}H_{25}O_{13}Cl.4H_2O$ u. $6H_2O$(wird i. Exsiccator fast frei von Wass.)	$C_{29}H_{35}O_{17}Cl \cdot 8H_2O$ (im Exsiccator wasserfrei)
Komponenten	$C_{15}H_{11}O_7Cl$ + 2 Glucose + 2 p-Oxybenzoesäure	$C_{17}H_{15}O_7Cl$ + 1 Glucose	$C_{17}H_{15}O_7Cl$ + 2 Glucose
Krystallisation	prismatische Tafeln, unt. Mikr. blaustichig rot; Schmelzp. 200 bis 203° unt. Zers.	derbe Prismen, braunrot	sehr langgestreckte Prismen, auch Nadeln, unt. Mikrosk. purpurrot; bei 165° sich aufblähend
Farbe in verd. Säure	blaurot, noch blauer als Malvin	blaustichig bräunlichrot, mehr blaustichig als Myrtillin	blaurot, viel blauer als Önin
Löslichkeit in Wasser und Alkohol	von Wasser hydrolytisch gespalten unter Fällung der violetten Base, in absolutem Alkohol auch warm schwer löslich, in Methylalkohol schon kalt ziemlich leicht	leicht löslich in Wasser und in Methylalkohol, ziemlich leicht in Äthylalkohol	ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol, etwas weniger in Äthylalkohol
Löslichkeit in Salzsäure	in sehr verdünnter Salzsäure leicht löslich, in 1—2 proz. Säure nur heiß beträchtlich löslich, kalt unlöslich	in 2 proz. Säure sehr leicht, in 5 proz. noch beträchtlich löslich	in 1 proz. Säure kalt recht schwer, in 3 proz. fast unlöslich, heiß ziemlich löslich
Löslichkeit in Schwefelsäure	recht schwer löslich in verdünnter, schon in 1 proz. Säure	noch in 7—10 prozent. Säure leicht löslich	in 7 proz. Säure leicht löslich
Isomerisation	nicht isomerisierbar	leicht isomerisiert	leicht isomerisiert
Reaktion mit Soda	violett, dann blau	blauviolett	blau
Reaktion mit Eisenchlorid	blau in wäßriger wie in alkoholischer Lösung	in wäßriger Lösung keine Reaktion	keine Reaktion
Pikrat	schwer löslich, amorpher Niederschlag	carminrote Nad , recht schwer löslich in Wasser	rote Nadeln, schwer löslich bei Gegenwart von Pikrinsäure

Digitized by Google

Tabelle IV.

	Delphinidin	Myrtillidin	Önidin	Malvidin
Zusammensetzung	$C_{15}H_{11}O_7Cl.2H_2O$ (die Hälfte des Wassers wird sehr schwer abgegeben)	$C_{16}H_{13}O_7Cl.2H_2O$	$C_{17}H_{15}O_7Cl.1^1/_2H_2O$ ($^1/_2$ Mol. H_2O entweicht erst im Hochvak. bei 100°)	$C_{17}H_{15}O_7Cl.2H_2O$ (1 Mol. H_2O wird schwer abgegeben)
Krystallisation	Täfelchen u. Prismen, längl. Rhomben oder linsenförmig, unter dem Mikroskop rötlich braun, nicht schmelzend	dünne Nadeln, zugespitzte Prismen, langgestreckte rhombische Blättchen, unter dem Mikr. gelbbraun	Prismen u. Nadeln, dunkelbraun, unter dem Mikrosk. hellbraun	lange Prismen und Nadeln, unter dem Mikr. olivbraun; bei 300° nicht geschmolzen
Farbe d. Lösungen	Bei den vier Delphinidinen fast übereinstimmend, in verdünnter Säure braunrot, in stichig bräunlichrot, beim Erwärmen weniger braun, schöner blaustichig rot,			schwächerer Lösung blau- in Alkohol violettrot
Löslichk. in Wass. und Alkohol	in Wasser vorübergehend leicht löslich, in den Alkoholen leicht löslich	in wenig Wasser beträchtl. gelöst, in Äthyl- u. Methylalkohol sehr leicht löslich	in Wasser reichlich löslich, in Äthyl- und Methylalkohol sehr leicht löslich	in Wasser beträchtlich gelöst, leicht in Äthyl-, schwer in Methylalkohol löslich
Hydrolyt. Dissoziation	die wäßr. Lös. scheidet violette Flocken ab, die alkohol. wird durch heißes Wasser ohne Flockenbild. entfärbt	wie bei Önidin	die alkoholische Lösung gibt mit heißem Wasser keine Fällung, sie wird sehr rasch entfärbt	die alkoholische Lösung gibt mit heißem Wasser keine Fällung, sie wird entfärbt
Löslichkeit in verdünnt. Salzsäure	leicht löslich, auch noch in 3—5 proz. Säure	in 1 proz. Säure leicht, in 3 proz. schwer löslich, aber leichter als Önidin	in 0,1 proz. Säure leicht, in 1 proz. ziemlich leicht, in 3 proz. kalt sehr schwer, heiß schwer löslich	in 0,5 proz. Salzsäure kalt schwer löslich, in 1 proz. selbst heiß schwer löslich
Löslichk. i. Schwefelsäure	sehr schwer löslich in verdünnter, fast unlöslich in kalter 7 proz. Säure	leicht löslich, auch in 7 proz. Säure	leicht löslich, auch noch in 7 proz. Säure	schon in 0,5 u. 1 proz. Säure sehr schwer löslich, erfordert 55000 Tle. 7 proz. Säure
Reaktion mit Soda	violett, dann blau	violett, dann blau	violett, m. Natronlauge blau	violett, dann blau
Reaktion m. Eisenchlorid	in Alkohol beständiges Blau, beim Verdünnen mit Wasser unbeständiges Blauviolett	in Alkohol blau, beim Verdünnen violett	keine Farbreaktion	keine Reaktion
Fäll. m. Bleiacetat	indigblaue Flocken	blau	blauviolett	rötlich violett
Pikrat	schwer lösliche rotbraune Prismen	schwer lösliche rotbraune Prismen	schwer lösliche rote Prismen und Nadeln	schwer lösliche rotbraune Nädelchen

Digitized by Google

2prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure und 300 ccm konz. wäßriger Salzsäure. Drei Kilogramm des Blütenmehles werden unter Umrühren eingetragen und durch häufiges Schütteln der geschlossenen Flasche gleichmäßig mit der Flüssigkeit vermengt. Nach anderthalb Stunden saugt man auf der Steinzeugnutsche ab und verdrängt mit weiteren 4 Litern der gleichen methylalkoholischen Salzsäure den Extrakt aus dem Pulver, das nur noch wenig Farbstoff enthält.

Das tief purpurrote Filtrat (9,5 Liter) wird unter kräftigem Rühren mit Äther gefällt, und zwar nur noch mit 12 Litern, wenngleich unter diesen Umständen die Mutterlauge stark gefärbt bleibt. Der Farbstoff schlägt sich als beinahe feste, dunkle Masse nieder, von der die überstehende Flüssigkeit abgegossen wird. Es ist möglich, unmittelbar aus diesem Produkte das Pikrat zu gewinnen, aber es war zweckmäßiger, eine Umfällung vorangehen zu lassen.

In einer verschlossenen Flasche schüttelten wir das Rohprodukt etwa zwei Stunden lang mit $1^1/_2$ Liter kaltem Holzgeist; dann wurde die Farbstofflösung von einer bedeutenden Menge farbloser Stoffe, die ungelöst blieben, abfiltriert und durch Vermischen mit $1^1/_2$ Liter absolutem Alkohol und 6 Liter Äther wieder gefällt. Das umgeschiedene Produkt betrug nach dem Trocknen im Exsiccator 275 g.

Pikrat. In Mengen von 100 g haben wir dieses Präparat mit der gleichen Menge 1prozentiger Salzsäure angerührt, um Isomerisation zu verhüten, und mit $1^1/_2$ Liter einer bei gelinder Wärme hergestellten (1,5prozentigen) Pikrinsäurelösung auf 50° erwärmt. Der Farbstoff ging mit braunroter Farbe in Lösung, sein Pikrat krystallisierte beim Stehen im Eisschrank während eines Tages aus als metallglänzende filzartige Masse, die sich aus einheitlichen haarfeinen Nadeln zusammensetzte. In der Mutterlauge ging ziemlich viel Farbstoff verloren, der von den Begleitstoffen in Lösung gehalten

Digitized by Google

wurde. Die Ausbeute (aus den drei Kilogramm Blüten) belief sich auf 50 g.

Chlorid. Je 25 g Pikrat nehmen wir unter Erwärmen mit einem Liter Holzgeist auf und fügen zu dieser Lösung nach dem Erkalten methylalkoholische Chlorwasserstoffsäure, 70 ccm, die 25 g HCl enthalten. Nach dem Filtrieren von einer geringen Menge dunklen Niederschlags fällt man mit 3 Liter Äther das Malvinchlorid in roten Flocken aus. Nach dem Abfiltrieren und gründlichen Waschen mit Äther, bis sich keine Pikrinsäure mehr nachweisen läßt, bildet das Salz ein voluminöses hellkirschrotes Pulver (im ganzen 29 bis 30 g, also 10 g aus 1 kg Blüten).

Malvinchlorid, $C_{29}H_{35}O_{17}Cl$.

Die Salze dieses Anthocyans mit verschiedenen Säuren zeichnen sich durch Krystallisationsvermögen und Schwerlöslichkeit aus.

Das Chlorid läßt sich aus heißer verdünnter Salzsäure, z. B. aus 1prozentiger umkrystallisieren oder aus kalter sehr verdünnter Salzsäure durch Zusatz von stärkerer Säure in Krystallen ausfällen. Das Präparat für die Analyse gewannen wir durch Auflösen des amorphen Salzes in 12—15 Tln. gelinde erwärmter 0,2prozentiger Salzsäure; die erkaltete Lösung wurde unter Rühren allmählich mit so viel konz. Salzsäure vermischt, daß der Chlorwasserstoffgehalt auf 7 Proz. anstieg. In 2 Tagen krystallisieren drei Viertel des Farbstoffs in schönen, sehr langgestreckten Prismen aus, die in der Masse dunkel braunrot waren und prachtvoll käfergrünen Glanz zeigten. Auch Nadeln, büschelförmig gruppiert, werden oft beobachtet. In der Durchsicht sind die Krystalle purpurrot; das feine Pulver ist tief braunrot oder bordeauxrot. Es hat keinen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 165° sich stark aufzublähen.

Das Chlorid verliert sein Krystallwasser im Exsiccator vollständig.

Digitized by Google

I. 0,9492 g (an der Luft konstant) verloren über H_2SO_4 0,1609 H_2O.

II. 0,1873 g gaben 0,0323 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{29}H_{35}O_{17}Cl.8H_2O$	Gef. I	II
$8H_2O$	17,25	17,06	—
Cl	4,25	—	4,27

I. 0,1420 g (hygroskopisch, a. d. Trocknungskölb. gew.) gaben 0,2630 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

II. 0,2800 g gaben 0,0527 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{29}H_{35}O_{17}Cl$	Gef. I	II
C	50,38	50,51	—
H	5,11	5,08	—
Cl	5,13	—	4,66

Das lufttrockne Malvinchlorid löst sich ziemlich schwer in Wasser und gibt diesem blaustichig rote Farbe. In Salzsäure ist es viel schwerer löslich als Önin, nämlich schon in 1prozentiger Säure in der Kälte recht schwer, dagegen leicht in der Wärme; in kalter 3prozentiger Salzsäure ist es fast unlöslich, in heißer noch ziemlich leicht löslich.

In 7prozentiger Schwefelsäure löst sich das Chlorid leicht; die Farbe der Lösung (von 0,03 g in 100 ccm) ist blaustichig rot, ähnlich intensiv, aber von wesentlich mehr blauem Ton als die entsprechende Önin- und Myrtillinlösung. Nur Delphinin zeigt noch etwas mehr Blaustich. Konz. Schwefelsäure nimmt das Anthocyan leicht mit orangeroter Farbe auf.

In Holzgeist löst sich das Malvinchlorid mit prachtvoll purpurroter Farbe leicht, etwas träger in Äthylalkohol. In Amylalkohol ist es nur in der Hitze merklich löslich; die violettrote Farbe geht beim Durchschütteln mit verdünnter Schwefelsäure vollständig in diese über. Andere organische Solvenzien lösen den Farbstoff nicht.

Eisenchlorid oder Alaun rufen in der Lösung des Malvins keine Farbänderung hervor. Bleiacetat liefert eine violette Fällung. Mit Natriumcarbonat gibt eine

Digitized by Google

frisch bereitete wäßrige Lösung des Farbstoffs ein schönes Blau, eine teilweise isomerisierte Lösung wird grün bis gelbgrün.

Die Isomerisation zur Pseudobase erfolgt leicht; eine sehr verdünnte Lösung des Chlorids wird z. B. in 3—5 Minuten beinahe farblos. Mineralsäuren bewirken in der Kälte die Rückbildung des Farbsalzes.

Mit Natriumbisulfit liefert Malvin gleich den anderen Anthocyanen eine leicht lösliche farblose Verbindung, die von Säure zerlegt wird.

Fehlingsche Lösung wird von dem Glucoside bei kurzem Kochen reduziert.

Das Malvinpikrat krystallisiert in metallglänzenden braunroten oder kirschroten Nadeln; es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in gesättigter Pikrinsäure bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich.

Hydrolyse des Glucosides.

Das Anthocyan wird grammweise mit 200 ccm 20prozentiger Salzsäure rasch zum Kochen erhitzt und die Flüssigkeit 2—3 Minuten in lebhaftem Sieden gehalten. Schon bei mäßigem Erwärmen war die Substanz vollständig in Lösung gegangen. In etwa einer Minute vom Beginn des Siedens fing das Malvidinchlorid an, in gelblichbraunen Nadeln auszukrystallisieren, und am Ende der angegebenen Kochdauer hat sich die Krystallisation vervollständigt, so daß die Lösung fast farblos geworden ist. Das salzsaure Filtrat wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert und der Zucker nach dem Verfahren von Sonntag und Bertrand, sowie polarimetrisch bestimmt.

0,6410 g lufttrocknes Malvinchlorid gaben 0,2899 Malvidinchlorid (exsiccatortrocken) und Glucose a) 0,238 g (mit Fehlingscher Lösung best.), b) 0,210 g (polarimetrisch best., 200 ccm, $l = 4$, $\alpha = 0{,}22°$).

	Ber. für $C_{29}H_{35}O_{17}Cl.8H_2O$	Gef.
$C_{17}H_{15}O_7Cl.H_2O$	46,07	45,23
$2C_6H_{12}O_6$	43,15	a) 37,1, b) 32,8

Digitized by Google

Malvidinchlorid, $C_{17}H_{15}O_7Cl$.

Das aus der siedenden 20prozentigen Salzsäure krystallisierte Chlorid enthält 2 Mol. Wasser, von denen eines im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur, das zweite erst bei 105° entweicht.

0,3592 g (lufttrocken) verloren a) im Exsiccator 0,0192, b) im Hochvakuum in der Hitze 0,0151.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_7Cl.2H_2O$	Gef. a	b
$1H_2O$	4,48	5,35	4,20

I. 0,1836 g gaben 0,3736 CO_2.
II. 0,1537 g „ 0,3113 CO_2 und 0,0612 H_2O.
III. 0,1617 g „ 0,0582 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_7Cl$	Gef. I	II	III
C	55,65	55,50	55,24	—
H	4,12	—	4,46	—
Cl	9,67	—	—	8,90

Die Methylbestimmung ist mit der exsiccatortrocknen Substanz ausgeführt worden.

0,1949 g gaben 0,2285 AgJ (nach Zeisel).

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_7Cl.H_2O$	Gef.
$2OCH_3$	16,13	15,49

Das Malvidinchlorid bildet eine dunkelbraune Krystallmasse mit bronzeartigem Metallglanz; sie besteht aus langen Prismen und Nadeln, die oft zu Rosetten angeordnet sind. Unter dem Mikroskop sind die Krystalle fahl olivbraun, das Pulver ist dunkel violettbraun. Bei 300° ist die Substanz nicht geschmolzen.

Ein gutes Lösungsmittel für den Farbstoff ist absoluter Alkohol, schon in der Kälte löst sich das Chlorid leicht mit sehr schöner violettstichig roter Farbe. Beim Verdünnen mit viel Wasser und Erhitzen fallen keine violetten Flocken von Farbbase aus, sondern die Flüssigkeit entfärbt sich. Auch in Amylalkohol löst sich das Salz ziemlich leicht, die violettrote Lösung schlägt beim Durchschütteln mit Natriumacetat in Violett um.

Digitized by Google

Abweichend und eigentümlich ist das Verhalten gegen Methylalkohol. Darin löst sich das lufttrockne Chlorid nur vorübergehend mit purpurroter Farbe, dann scheidet sich bald eine in der Aufsicht blutrote, in der Durchsicht violette Krystallisation wieder ab (Unterschied von Delphinidin und Önidin).

Ein Hauptmerkmal, durch das sich Malvidin vom isomeren Önidin unterscheidet, ist die Schwerlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure. Dazu kommt die sehr geringe Löslichkeit in Salzsäure, welche auch Malvidin vom Önidin sowie vom Delphinidin zu unterscheiden erlaubt.

Selbst in 0,1—1 prozentiger Schwefelsäure löst sich Malvidinchlorid nur vorübergehend; die rotbraune Flüssigkeit trübt sich bald und scheidet das sehr schwer lösliche Sulfat in Rosetten von Nädelchen aus, die Mutterlauge ist fast farblos. Ähnlich ist das Verhalten gegen 7 prozentige Schwefelsäure; 100 ccm derselben lösen bei 15° nur 1,8 mg Malvidin (als Chlorid angewandt).

Schon in 0,5 prozentiger Salzsäure ist Malvidin in der Kälte schwer löslich, ziemlich leicht beim Kochen, in einprozentiger Säure löst es sich in der Hitze schwer, in der Kälte äußerst schwer und in konzentrierterer Salzsäure ist der Farbstoff nahezu unlöslich.

Beim Verreiben mit wenig Wasser geht das Chlorid beträchtlich in Lösung, und die rötlichbraune Flüssigkeit wird beim Erwärmen purpurrot; eine sehr verdünnte Lösung entfärbt sich beim Kochen.

Mit Alkalien, auch mit Soda entsteht beim Neutralisieren violette, dann schön blaue Farbe, die stundenlang beständig ist, wenn man einen Überschuß von Alkali vermeidet.

Mit Eisenchlorid und Alaun gibt Malvidin keine Farbreaktion; Bleiacetat liefert eine rotviolette Fällung.

Fehlingsche Lösung wird beim Kochen reduziert.

Das Pikrat des Malvidins ist schwer löslich und krystallisiert in rotbraunen Nädelchen aus.

Digitized by Google

Entmethylierung. Aus der Lösung in Jodwasserstoffsäure und Phenol schieden sich im Kölbchen der Methoxylbestimmung nach Zeisel schöne braune Krystalle von jodwasserstoffsaurem Salz ab, die wir wie die Produkte der Entmethylierung von Önidin und Myrtillidin in Chlorid übergeführt und als Delphinidin erkannt haben. Für die Identität war außer der Krystallform und der Farbe der Lösung besonders die Schwerlöslichkeit in 7 prozentiger Schwefelsäure, andererseits die Leichtlöslichkeit in 5 prozentiger Salzsäure beweisend. Um die Kennzeichnung zu vervollständigen, stellten wir die Pseudobase dar, die sich durch ihr Krystallisationsvermögen auszeichnet.

Alkalischmelze.

Um den Ort der beiden Methyle zu bestimmen, haben wir in drei Versuchen Malvidin mit konz. Kalilauge erhitzt.

Im ersten Versuche trugen wir 1 g Substanz unter Rühren in die auf 120° erhitzte Kalilauge ein (50 g Ätzkali und 16 g Wasser). Der Farbstoff gab eine tief braunrote Lösung, die bei 135—140° unter gelindem Aufschäumen hell gelbbraun wurde.

Bei einem zweiten Versuche steigerten wir die Temperatur und beobachteten zunächst Aufhören der Gasentwicklung, dann bei 175° erneutes, lebhaftes Schäumen, das bei gegen 200° zum Stillstand kam.

Endlich wurde die Schmelze beim dritten Versuche bis auf 250° erhitzt.

Die durch Ansäuern und Ausäthern gewonnenen Produkte haben wir mit wenig Natriumbicarbonat in saure und phenolische Komponente getrennt. Die letztere bestand bei den höher erhitzten Proben in Phloroglucin, hingegen bei dem ersten Versuche in einem Gemisch von Phloroglucin und Phloroglucinmonomethyläther. Wir fanden einen Methoxylgehalt von 8,3 Proz., während für den Monomethyläther 22,2 Proz. berechnet sind. Man bekommt unter derartigen Bedingungen nicht

Digitized by Google

das reine Methylderivat, da dieses, wie ein besonderer Versuch ergeben hat, in der Alkalischmelze leicht entmethyliert wird. Der beobachtete Methylgehalt zeigt zur Genüge, daß ein Methoxyl im Benzolkern des Benzopyryliums steht.

Die Alkalischmelze von mittlerer Temperatur hat eine Säure geliefert, die nicht krystallisierte und zur Untersuchung nicht geeignet war. Nach dem Reinigen mit Tierkohle und nach Ausfällen mit Salzsäure aus wäßriger Lösung hat sie dazu gedient, die Anwesenheit von Methyl im Pyrogallolreste anzuzeigen. Der Methylgehalt entsprach ungefähr der Theorie für den Monomethyläther der Gallussäure, er schien sogar wider Erwarten noch etwas höher zu sein.

0,1497 g gaben nach Zeisel 0,2014 AgJ.

	Ber. für $C_8H_8O_5$	Gef.
OCH_3	16,86	17,77

Es ist kein Zweifel, daß von den Hydroxylen der Pyrogallolgruppe das mittlere methyliert ist, da Malvidin keine Eisenchloridreaktion gibt.

Der dritte Versuch hat Gallussäure geliefert, in geringer Ausbeute und unrein. Zur Reinigung ist sie aus Eisessiglösung mit Benzol fraktioniert gefällt worden. Die Säure war in Wasser leicht löslich, sie krystallisierte in Nadeln. Sie gab deutlich die Rufigallolreaktion und zeigte das charakteristische Verhalten gegen Eisensalze.

Digitized by Google

IX. Über den Farbstoff der Päonie;

von *Richard Willstätter* und *Thomas J. Nolan.*

Einleitung.

Die Päonienblüte enthält einen ähnlichen Farbstoff wie die Rose und ähnliche Begleitstoffe; daher verspricht die Untersuchung der Päonie zur Kenntnis von der Verbreitung der Cyanidinglucoside in den roten Blüten beizutragen.

Bei der Isolierung des Anthocyans, dem in die Extrakte eine große Menge von lästigen Beimischungen folgt, hat sich die Methode bewährt, die wir in der II. Abhandlung beschrieben haben: wir lassen auf das Rohprodukt ein Gemisch von Eisessig, Methylalkohol und Chlorwasserstoff tagelang einwirken und erzielen, wahrscheinlich durch einen acetolytischen Abbau, eine Veränderung der Begleitstoffe, welche ihre lösenden und krystallisationshemmenden Wirkungen vermindert. Dadurch gelingt es, den Farbstoff in guter Ausbeute krystallisiert und rein zu erhalten.

Das Anthocyan, welches Päonin genannt werden soll, ist nicht mit dem Cyanin identisch, aber es ist nahe mit ihm verwandt. Die Zusammensetzung seines Chlorides ist $C_{28}H_{33}O_{16}Cl$; es ist ein Diglucosid, dessen zuckerfreies Spaltungsprodukt Päonidin, eine schön krystallisierende Substanz, sich als ein Monomethylderivat des Cyanidins erweist. Es wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoff leicht in dieses übergeführt.

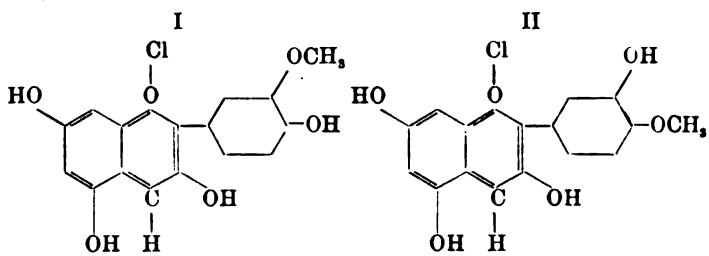
Die Spaltung des Päonidins beim Erhitzen mit Alkalien führt nicht zu einem Methyläther des Phloroglucins, sondern auch bei mäßiger Temperatur zum Phloroglucin selbst. Es ist somit festgestellt, daß das Methyl nicht im Phloroglucinkern des Flavyliums steht. Das saure Produkt der Spaltung ist methyliert, aber es bedarf so hoher Temperatur, um bis zu einer Phenolcarbonsäure

Digitized by Google

abzubauen, daß unvermeidlich dabei in einem großen Teil der Substanz Methyl verloren geht. Da aber noch aus der Alkalischmelze von 215° ein methylhaltiges saures Produkt hervorgeht, so ist es unwahrscheinlich, daß sich die Methylgruppe im Hydroxyl des Pyryliumkernes befindet und daß sie nachher der Seitenkette der bei der Spaltung entstehenden aromatischen Säure angehört.

Diese Schlußfolgerung wird unterstützt durch das Verhalten des Päonidins gegen Natriumcarbonat und gegen Eisenchlorid. Die tiefblaue Lösung, die mit Soda entsteht, deutet auf ein freies Hydroxyl im Pyrylium hin, und die geringe Intensität der Eisenchloridreaktion spricht für die Methylierung eines Hydroxyls im Brenzcatechinreste.

Die Formel des Cyanidins erlaubt durch Methylierung im Brenzcatechinreste zwei Monomethyläther abzuleiten:



Von diesen beiden Formeln für Päonidin hat die erste mehr Wahrscheinlichkeit.

Isolierung des Päonins.

Unser Ausgangsmaterial war die getrocknete Päonienblüte, die wir in sehr guter Qualität von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen haben.

Das tief violettrote Mehl enthielt 3—3½ Proz. Päonin (als wasserhaltige Substanz berechnet); von diesem Betrage können wir etwa ⅕ in reinen Krystallen isolieren.

Digitized by Google

Wir füllen in eine Pulverflasche 2 Liter 2 prozentige methylalkoholische Salzsäure und 1 kg gepulverte Päonienblüten. Das Mehl nimmt in 2 Stunden die Flüssigkeit gut auf und gibt an sie einen großen Teil des Anthocyans ab. Man saugt auf der Nutsche ab und wäscht mit $1^1/_2$ Liter $^1/_2$ prozentiger methylalkoholischer Salzsäure nach, die in 4—5 Portionen aufgegossen wird. Das Filtrat (2600 ccm), das den Farbstoff fast vollständig enthält, fällen wir mit dem doppelten Volumen Äther; in etwa einer Stunde setzt sich die dunkelrote sirupöse Masse des Rohproduktes ab. Sie ist von ähnlichem Aussehen wie die Rohfällung aus der Rose, aber die Begleitstoffe des Anthocyans sind von etwas anderer Art, und zwar zum Teil schwieriger angreifbar.

Unsere Methode für die Isolierung des Rosenfarbstoffes ist, etwas abgeändert, auch für den vorliegenden Fall gut anwendbar, aber sie ist nicht ausreichend für die Reinigung. Sie führt nämlich zu einem Produkt (38 g) vom Reinheitsgrade 33, das sich noch nicht zur Krystallisation eignet. Wenn man dasselbe in der Wärme mit 2 prozentiger methylalkoholischer Salzsäure extrahiert, so geht eine so große Menge von kolloidalen, hygroskopischen Substanzen in Lösung, daß der Rückstand ($9^1/_2$ g) einen Reinheitsgrad von 78 erreicht und nun zum Umkrystallisieren genügend rein ist.

Behandlung mit Eisessig-Methylalkohol-Chlorwasserstoff. Die sirupöse Rohfällung wird mit 300 ccm heißem Methylalkohol, der 2,2 g Chlorwasserstoff enthält, angerührt und mit 210 ccm Eisessig versetzt. Unter zeitweisem Rühren lassen wir das Gemisch im offenen Becherglase 60 Stunden lang stehen. Schon nach einem Tage ist die unlösliche Masse teigig geworden, am zweiten Tage fest und körnig und am Ende pulverig, aber noch etwas hygroskopisch. Das Produkt ist sehr gut filtrierbar, es wird auf der Nutsche nachgewaschen mit 100 ccm 2 prozentiger methylalkoholischer Salzsäure und mit ebensoviel Äthylalkohol, der ein wenig Chlorwasserstoff enthält. Im

Digitized by Google

Exsiccator getrocknet, zeigt die Substanz grünlichen Glanz und gibt ein dunkel rotbraunes Pulver.

Behandlung mit methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure. Die zweite Reinigungsoperation besteht darin, daß wir den Farbstoff viermal etwa 10 Minuten lang mit 2prozentiger methylalkoholischer Salzsäure auskochen, die zwei ersten Male mit je 150, die letzten Male mit je 100 ccm. Man saugt nach dem Auskochen auf der Nutsche ab und bringt das noch feuchte Pulver sogleich wieder in das Becherglas, um es mit neuem Lösungsmittel zu bearbeiten. Der letzte Auszug ist so rein, daß er beim Erkalten eine kleine Menge schöner Krystalle absetzt. Die früheren Auszüge liefern beim Abkühlen einen grünlich trocknenden Niedeschlag, den man leicht mit 20prozentiger Salzsäure auf Päonidin verarbeiten kann.

Der Rückstand von der Behandlung mit Methylalkohol ist am Ende nicht mehr hygroskopisch, er enthält fast nichts mehr von schwammiger, kolloidaler Substanz, welche die Krystallisation verhindert. Die Substanz muß im Exsiccator von organischem Lösungsmittel sorgfältig befreit werden, da andernfalls die Krystallisation nicht frei von farblosen Partikeln wird.

Krystallisation. Die ganze Menge (9,5 g aus 1 kg Blüten) des feingepulverten Produktes wird in 800 ccm $^n/_2$-Salzsäure unter Kochen gelöst. Das Filtrat bildet bei eintägigem Stehen eine prächtige bronzeglänzende, braunrote Krystallisation (lufttrocken 6 g), die aus einheitlichen mikroskopischen Nadeln besteht und analysenrein ist.

Analyse und Beschreibung des Päonins.

Das Päonin läßt sich aus verdünnter, am besten aus $^n/_2$-Salzsäure umkrystallisieren; es bildet stets glänzende Nadeln, die unter dem Mikroskop rotviolett sind und die ein dunkel ziegelrotes (paprikarotes) Pulver geben. Es schmilzt bei 165° unter Verkohlung.

Das lufttrockne Päoninchlorid verliert sein Krystall-

Digitized by Google

wasser schon im Exsiccator und erleidet dann im Hochvakuum bei 105° nur noch eine geringfügige Gewichtsminderung; bei der Trocknung wird kein Chlorwasserstoff verloren.

1,1642 g verloren 0,1384 g.

	Ber. für $C_{28}H_{33}O_{16}Cl.5H_2O$	Gef.
$5H_2O$	12,00	11,89

I. 0,2206 g gaben 0,4109 CO_2 und 0,0979 H_2O.
II. 0,1531 g „ 0,2873 CO_2 „ 0,0679 H_2O.
III. 0,1460 g „ 0,0318 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{28}H_{33}O_{16}Cl$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	50,86	50,80	51,18	—
H	5,03	4,96	4,96	—
Cl	5,37	—	—	5,39

Das Päonin zeigt so viel Ähnlichkeit mit dem Cyanin, daß man es leicht als ein Derivat desselben erkennt. Die Farbe beider Anthocyane in 7prozentiger Schwefelsäure ist übereinstimmend. Die Isomerisation zu den farblosen Pseudobasen verläuft bei beiden mit derselben Geschwindigkeit. Auch in den Reaktionen mit Natriumcarbonat (kornblumenblau), mit Brunnenwasser, mit Natriumacetat (schön violett), mit Natronlauge (blau, beim Stehen in grün übergehend) gleicht das Päonin dem Cyanin. Unterscheidend ist namentlich die Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die Farbe der alkoholischen Lösung und die Eisenchloridreaktion.

Päoninchlorid löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, wobei alsbald die Isomerisation einzutreten beginnt. In absolutem Alkohol ist es zwar weniger, aber doch sehr beträchtlich löslich; auch hier fängt schon in der Kälte die Isomerisation an. In Aceton ist das Salz unlöslich.

In verdünnter Salzsäure ist reines Päonin in der Kälte schwer löslich, 1 Liter 1prozentiger Säure löst bei 20° 0,11 g; Verunreinigungen erhöhen die Löslichkeit stark. Die Löslichkeit in 1,5prozentiger Salzsäure ist ebenso groß wie in 1prozentiger, während bei Cyanin die Löslichkeit auf $^1/_3$ zurückgeht. In 2n-Salzsäure ist

Digitized by Google

Päonin in der Kälte unlöslich, in der Wärme leicht löslich. In 7prozentiger Schwefelsäure löst es sich schwerer als Cyanin, aus der Lösung von 7 mg in 25 ccm krystallisiert rasch ein großer Teil in roten Nädelchen aus.

In Äthylalkohol, der 0,1 Proz. Chlorwasserstoff enthält, zeigt Päonin (8 mg in 100 ccm) eine viel weniger violettstichige, mehr rote Farbe als Cyanin.

Mit Eisenchlorid verändert Päonin in Alkohol seine Nuance nur wenig, auf Zusatz von Wasser wird die Farbe violettrot; Alaun gibt eine rotviolette Farbreaktion, die aber weniger intensiv ist als bei Cyanin.

Ein Pikrat wird aus Päonin leichter erhalten als aus Cyanin; gibt man wäßrige Pikrinsäure zur Suspension des Chlorides in Wasser, so löst sich dasselbe und nach kurzem Stehen krystallisiert das Pikrat reichlich in braunroten Nädelchen, die unter dem Mikroskop rotviolett erscheinen.

Spezifisches Drehungsvermögen. Mit Cyanin ist die Bestimmung in weißem Lichte ausgeführt worden, da die Drehung bei derjenigen Konzentration, die monochromatisch durchleuchtet werden konnte, für die genaue Ermittlung nicht hinreicht. Päonin wurde zum Vergleiche unter den nämlichen Bedingungen untersucht und sein spezifisches Drehungsvermögen etwas niedriger gefunden.

0,0963 g, wasserfrei, in 20 ccm 0,05 prozentiger Salzsäure; $l = 0{,}5$, $t = 27°$, $\alpha = -0{,}46\ (\pm 0{,}01)$. $[\alpha] = -191°\ (\pm 5°)$.

Päonidinchlorid, $C_{16}H_{13}O_6Cl$.

Die Hydrolyse des Päonins bewirkten wir für die Bestimmung des Zuckers durch $2^1/_2$ Minuten langes Kochen mit 20 prozentiger Salzsäure (18—20 ccm für $^1/_4$ g); das Päonidin schied sich aus der Flüssigkeit im Eisschrank vollständig genug ab. Die Mutterlauge wurde mit Bicarbonat neutralisiert, auf 50 ccm gebracht und vor der Polarisation filtriert. Die Identität der Glucose fand durch die Eigenschaften des Osazons Bestätigung.

Digitized by Google

I. 0,2500 g, lufttrocken, gaben 0,1180 Päonidinchlorid, wasserfrei, und Glucose a) nach Sonntag und Bertrand 0,1070 g, b) durch Polarisation 0,1052 g.

II. 0,2470 g, lufttrocken, gaben 0,1158 Päonidinchlorid, wasserfrei, und Glucose a) nach Sonntag und Bertrand 0,1039 g, b) durch Polarisation 0,1024 g.

	Ber. für		Gef.			
	$C_{28}H_{32}O_{16}Cl.5H_2O$		I		II	
$C_{16}H_{13}O_6Cl$	44,8		47,2		46,9	
			a)	b)	a)	b)
$2C_6H_{12}O_6$	48,0		42,8	42,1	42,2	41,4

Die Methoxylbestimmungen mit dem Päonidin haben keine gut stimmenden Werte ergeben. Hiernach zu urteilen, scheint es schwierig zu sein, Päonidin vollkommen rein zu erhalten. Bei zu kurzem Kochen mit Salzsäure ist das Anthocyanidin vielleicht noch glucosehaltig, bei zu langem Erhitzen kann die Methoxylgruppe schon angegriffen werden. Die Krystalle des Päonidins verraten allerdings nie irgend eine Beimischung, weder vom Glucosid noch von Cyanidin.

I. Präparat aus 0,5 g Päonin, mit 80 ccm 20 prozentiger Salzsäure 1 Minute gekocht.
0,2196 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,1195 g AgJ (nach Zeisel, Zusatz von 4 g Phenol).

II. Präparat aus 0,5 g Päonin, mit 80 ccm Salzsäure $2^1/_2$ Minuten gekocht.
a) 0,2794 g gaben 0,1534 AgJ.
b) 0,1793 g „ 0,0979 AgJ.

III. Präparat aus 0,5 g Päonin, mit 100 ccm Salzsäure 5 Minuten gekocht.
0,1880 g gaben 0,1130 AgJ.

IV. Präparat aus 0,5 g Päonin, mit 75 ccm Salzsäure 5 Minuten gekocht.
0,1707 g gaben 0,1087 AgJ.

	Ber. für	Gef.				
	$C_{16}H_{13}O_6Cl$	I	IIa	IIb	III	IV
OCH_3	9,21	7,19	7,25	7,21	7,95	8,41

Aus dieser Prüfung durch die Methylbestimmung ergibt sich folgende Arbeitsweise: 0,5 g Päoninchlorid erhitzen wir mit 75 ccm 20 prozentiger Salzsäure über

Digitized by Google

freier Flamme zum Sieden, wobei es vollkommen in Lösung geht. Vom Beginn des Kochens an fahren wir noch 5 Minuten mit dem Erhitzen fort. In dieser Zeit ist das Spaltungsprodukt aus der siedenden Flüssigkeit fast vollständig auskrystallisiert, während beim kürzeren Kochen die Abscheidung erst auf Abkühlen erfolgt. Wir filtrieren die Flüssigkeit heiß, die Krystalle werden auf dem Filter mit der 20 prozentigen Säure nachgewaschen.

Das Päonidinchlorid bildet lange Nadeln, die in der Form dem Cyanidin sehr ähnlich, in der Farbe aber davon verschieden sind. Unter dem Mikroskop erscheinen sie in der Durchsicht rötlich graubraun, Cyanidin mehr bronze-braunrot.

Das Päonidinsalz krystallisiert mit einem Mol. Wasser und gibt dasselbe (im Gegensatz zum Cyanidin) schon im Exsiccator ab.

0,9491 g verloren 0,0477 g.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_6Cl.H_2O$	Gef.
H_2O	5,08	5,03

I. 0,1227 g gaben 0,2509 CO_2 und 0,0447 H_2O.
II. 0,1342 g „ 0,2788 CO_2 „ 0,0472 H_2O.
III. 0,1620 g „ 0,0675 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_6Cl$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	57,06	57,10	56,66	—
H	3,89	4,07	3,94	—
Cl	10,54	—	—	10,31

Päonidin stimmt in seiner großen Löslichkeit in Alkohol, in der prächtig violettroten Farbe der alkoholischen Lösung und im Verhalten gegen Salzsäure, Schwefelsäure und Soda mit Cyanidin überein. Unterscheidend ist vor allem die Löslichkeit in Wasser. Päonidinchlorid ist darin in der Kälte mit bräunlich roter Farbe ziemlich leicht löslich und beim Erwärmen leicht. Beim Kochen tritt rasch Entfärbung ein; die Farbe wird schon durch verdünnte Salzsäure in der

Digitized by Google

Kälte allmählich wiederhergestellt, rasch und quantitativ beim Erwärmen mit Säure.

Die konz. alkoholische Lösung von Päonidinchlorid wird beim Versetzen mit Wasser bräunlichrot, während Cyanidin violette Flocken abscheidet. Mit Kaliumacetat schlägt die Farbe der alkoholischen Lösung in Violett um, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine reichliche Menge brauner Flocken ab und die Flüssigkeit wird schwach violettrot; Cyanidin gibt unter diesen Bedingungen einen violetten Niederschlag in feiner Verteilung.

Gegen Eisenchlorid verhält sich Päonidin anders als Cyanidin, es gibt in alkoholischer Lösung keine intensive Farbreaktion, aber doch (bei Abwesenheit von überschüssigem Chlorwasserstoff) einen Umschlag in Violettrot, der etwas stärker ist als bei dem Glucoside. Es ist nicht ausgeschlossen, daß etwas Cyanidin im Päonidin enthalten ist und daß es diese Erscheinung bedingt.

In 1 prozentiger und stärkerer Salzsäure ist Päonidin in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, man kann es gut aus der verdünnten Säure umkrystallisieren. Ebenso verhält sich der Farbstoff gegen 7 prozentige Schwefelsäure, das Sulfat krystallisiert in mikroskopischen braunen Nadeln aus.

Das *Pikrat* des Päonidins scheidet sich reichlich ab und leichter als Cyanidinpikrat, wenn man die Lösung des Chlorides in angesäuertem Wasser warm mit Pikrinsäure versetzt. Es bildet braunrote Krystallnadeln.

Umwandlung in Cyanidin.

Nach der Bestimmung des Methoxyls im Päonidin ließen wir die dunkelrote jodwasserstoffsaure Lösung (aus 0,2 g mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure [1,7] und 4 g Phenol) über Nacht im Eisschrank stehen. Das Cyanidinjodhydrat schied sich in spitzen rhombenförmigen Täfelchen von lebhaftem Metallglanz aus, die unter dem Mikroskop durchsichtig rotbraun waren; sie wurden auf dem Filter

Digitized by Google

von anhaftendem Phenol mit Äther befreit. Das Salz lösten wir in 25 ccm chlorwasserstoffhaltigem Alkohol, behandelten es mit gefälltem Chlorsilber und vermischten das Filtrat mit 10 ccm 7 prozentiger Salzsäure. Nach dem Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade krystallisierte das salzsaure Salz in sehr guter Ausbeute in den charakteristischen langen Nadeln aus.

Die Reaktion mit Eisenchlorid, das Verhalten gegen Soda, die Fällbarkeit aus alkoholischer Lösung durch Wasser und alle übrigen Merkmale zeigten, daß es Cyanidinchlorid war. Das Verhalten bei der Trocknung und die Analyse bestätigte die Identität.

0,1668 g, exsiccatortrocken, verloren bei 105° im Hochvakuum 0,0084 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$	Gef.
H_2O	5,29	5,04

0,1366 g, bei 105° getrocknet, gaben 0,2779 CO_2 u. 0,0441 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl$	Gef.
C	55,81	55,48
H	3,44	3,61

Spaltung des Päonidins durch Alkali.

Nach der Einwirkung von Alkali findet sich das Methyl in dem sauren Spaltungsprodukt. Der Abbau zur aromatischen Säure erfordert aber so hohe Temperatur, daß die Bedingungen für die Entmethylierung des Protocatechurestes gegeben sind.

Der saure Anteil aus der Alkalischmelze von 180 bis 185° enthielt 8 Proz., aus der Schmelze von 215° 3,5 Proz. Methoxyl, nach Steigerung der Temperatur auf 235° war die Säure methylfrei.

Schon bei 125° wurde Phloroglucin gebildet, das wir durch seine Krystallform und den Schmelzpunkt identifiziert haben.

Die folgende Tabelle soll den Vergleich des Päonins und Päonidins mit den methylfreien Muttersubstanzen erleichtern.

Digitized by Google

	Cyanin	Päonin	Cyanidin	Päonidin
Zusammensetzung	$C_{27}H_{31}O_{16}Cl \cdot 2^1/_2 H_2O$ ($^3/_4$ Mol. H_2O entweicht erst im Hochvak. bei 100°)	$C_{28}H_{33}O_{16}Cl \cdot 5\,H_2O$ (das Wass. wird im Exsiccator vollständig abgegeben)	$C_{15}H_{11}O_6Cl \cdot H_2O$ (das Wass. wird sehr schwer abgegeben)	$C_{16}H_{13}O_6Cl \cdot H_2O$ (das Wasser wird im Exsiccator abgegeben)
Krystallisation	rhombenförm. Blättchen, unt. Mikrosk. grauviolett bis braungelb. Smp. 203 bis 204°	glänzende Nadeln, unter Mikr. rotviolett. Schmelzpunkt 165° unt. Verkohlen	lange bronzebraunrote Nadeln und sehr spitze rhombenförm. Blättchen	lange Nadeln, unter Mikroskop rötlich graubraun
Farbe in verdünnter Säure	in verdünnter Schwefelsäure übereinstimmend rot, violett tingierend; in Alkohol mit 0,1 Proz. HCl ist Päonin viel weniger violettstichig, mehr rot		in Alkohol übereinstimmend violettstichig rot	
Löslichkeit in Wasser und Alkohol	fast unlösl. in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol	in Wasser sehr leicht, in Alkohol beträchtlich löslich	in Wasser unlöslich, in den Alkoholen sehr leicht löslich	in Wasser in der Kälte zieml. leicht, beim Erwärmen leicht, in Alkohol sehr leicht löslich
Löslichkeit in Salzsäure	schwer löslich in verd. S., erfordert 7000 Tle. 1 proz., dreimal mehr 1,5-proz. S.	schwer löslich in 1 proz., ebenso in 1,5-proz. Säure (etwa in 9000 Tl.), in 7 proz. unlölich.	sehr schwer löslich	in 1 proz. und stärkerer S. kalt schwer, warm leicht löslich
Löslichkeit in Schwefelsäure	ziemlich leicht in 7 proz. Säure lösl., kryst. langsam aus 0,07 proz. Lösung	schwer lösl. in 7 proz. S., kryst. rasch u. z. großen Teil aus 0,03 proz. Lös.	in 7 proz. Säure beträchtlich löslich	ebenso, aus 7 proz. S. gut umkrystallisierbar
Reaktion mit Eisenchlorid	in alkoh. Lös. intensiv blau, in wäßriger violett	in Alkoh. wird d. Nuance etwas gegen Violett verändert, auf Zus. v. Wasser violettrot	in Alkohol intensiv blau, beständig, in verd. Alkohol violett, unbeständig	in Alkohol violettrot, aber keine intensive Farbreaktion
Reaktion mit Soda	übereinstimmend, violett, dann blau			
Hydrolytische Dissoziation und Isomerisation	leicht isomerisiert	beim Auflösen in kaltem Wasser rasch isomerisiert	die alkoh. Lös. scheidet mit heiß. Wasser violette Flocken ab	die alkoholische Lösung wird mit heißem Wasser bräunlichrot
Pikrat	feine rote Nadeln, leicht löslich, schwer auskrystallisierend	braunrote Nadeln, reichlich und leicht auskrystallisierend	ähnlich wie bei Cyanin	ähnlich wie bei Päonin

Digitized by Google

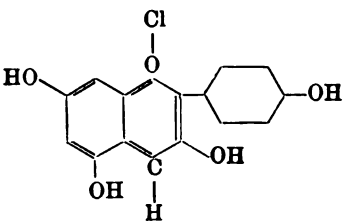
X. Über Variationen der Blütenfarben;

von *Richard Willstätter* und *Heinrich Mallison.*

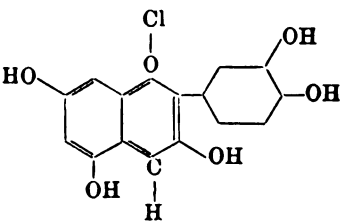
Die voranstehenden ersten Arbeiten über Farbstoffe der Blüten und Früchte haben uns mit einer Anzahl von Anthocyanen vertraut gemacht, die eine natürliche Gruppe von Verbindungen bilden. Es sind mit Zucker gepaarte Farbstoffe, die eine stark basische Sauerstoffgruppe aufweisen; sie sind in sauerer Lösung rot, in neutraler und alkalischer violett bis blau. Unter den bisher bekannten zuckerfreien Komponenten der Anthocyane sind die wichtigsten:

Pelargonidin $C_{15}H_{11}O_5Cl$,
Cyanidin $C_{15}H_{11}O_6Cl$,
Delphinidin $C_{15}H_{11}O_7Cl$,

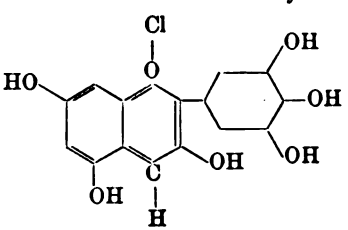
deren Konstitution durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:



Pelargonidinchlorid



Cyanidinchlorid



Delphinidinchlorid

In den voranstehenden Abhandlungen sind diese Annahmen noch mit Vorbehalt wiedergegeben worden. Vor kurzem aber sind die Strukturformeln des Cyanidins und Pelargonidins bewiesen worden und die des Delphinidins

Digitized by Google

hat dadurch auch an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Wie an anderer Stelle kurz mitgeteilt worden ist[1]), haben wir die Reduktion des Quercetins z. B. mit Magnesium in sauerer Flüssigkeit so leiten können, daß sie Cyanidin liefert, freilich nur als ein Nebenprodukt der Reduktion, mithin nur in untergeordneter Ausbeute. Ferner haben R. Willstätter und L. Zechmeister[2]) für die Auffassung des Pelargonidins eine Bestätigung durch seine Synthese erbracht, indem sie den Tetramethyläther desselben aus 3,5,7-Trimethoxycumarin mit Anisylmagnesiumbromid darstellten und aus diesem Äther durch Abspaltung der Methyle das Pelargonidin selbst erhielten.

Pelargonidin und Delphinidin sind als Diglucoside, Cyanidin als Diglucosid und als Galaktosid aufgefunden worden. Zu diesen Anthocyanen kommen noch die Glucoside des methylierten Cyanidins (Päonidin), sowie eines monomethylierten Delphinidins (Myrtillidin) und zweier isomerer Dimethyldelphinidine (Önidin und Malvidin).

Von diesen Farbstoffen sind besonders leicht und sicher Cyanin und Pelargonin zu erkennen, als Anthocyane selbst und in der Form ihrer Anthocyanidine. Wir haben nun an Pflanzen, welche diese beiden Farbstoffe enthalten, Beobachtungen hinsichtlich der Variation der Blütenfarben gesammelt, um die Betrachtungen zu erweitern und zu vertiefen, die in der ersten Abhandlung von Willstätter und Everest niedergelegt worden sind.

Die wunderbare Veränderlichkeit des Bildes, welches die Blüte von Natur und unter der Hand des Züchters bietet, beruht auf mehreren Umständen, nämlich auf der Bildung verschiedener Anthocyane in einer Pflanzenart und sogar in einer Blüte, ferner auf den großen Schwankungen im Farbstoffgehalt, auf der verschiedenen Reaktion des Zellsafts und auf der Mischung mit gelben

[1]) R. Willstätter und H. Mallison, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. **1914**, 769.

[2]) Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. **1914**, 886.

Digitized by Google

Pigmenten, die ihrerseits sehr verschiedenartig sein können.

Vorkommen mehrerer Anthocyane in einer Pflanzenart.

a) *Kornblume.* Auf unserem Versuchsfelde von dunkelpurpurroter Kornblume, welche Cyanin erzeugt, zeigte sich eine Minderzahl von rosenfarbigen Blüten[1]), in welchen wir natürlich auch Cyanin, an Säure gebunden, zu finden erwarteten. Es hat sich aber zu unserer Überraschung ergeben, daß sie Pelargonin enthalten, und zwar 0,72 Proz. der frischen oder 3,75 Proz. der trocknen Blüte.

Die Blüten waren hellrot bis rotviolett, an den Spitzen bisweilen rein violett; beim Aufbewahren in saurer Atmosphäre schlug die Farbe der Blütenblätter in Scharlachrot um.

Beim Zerreiben der Blüten mit Sand und Ausziehen mit methylalkoholischer Salzsäure erhielten wir eine orangerote Lösung, welche die Farbe und Fluorescenz einer Pelargoninlösung aufwies und mit Soda nur Violett gab.

Aus 30 g frischen Blüten bereiteten wir mit 250 ccm Eisessig einen Auszug, der mit methylalkoholischer Salzsäure versetzt und mit dem anderthalbfachen Volumen Äther gefällt wurde. Die Ausscheidung lösten wir in 15 ccm 2 prozentiger Salzsäure und erwärmten sie einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten krystallisierten 0,09 g (d. i. 42 Proz. der Theorie) reines Pelargoninchlorid in Büscheln roter Nadeln aus (Fig. 1). Es begann bei 175° zu sintern und schmolz bei 179° (nach Willstätter und Bolton bei 175° erweichend, bei etwa 180° schmelzend). Die Identifizierung vervollständigten wir durch den Vergleich des beim Erhitzen mit Salz-

[1]) Die Asche ist bei diesen Varietäten wenig verschieden. Sie betrug bei der rosenfarbigen und bei der dunkelpurpurroten Kornblume fast 6 Proz. und enthielt hauptsächlich Kalium, Calcium und Kieselsäure.

Digitized by Google

säure erhaltenen Spaltungsproduktes mit dem Pelargonidin; es krystallisierte aus der heißen 20 prozentigen Säure in vierseitigen Täfelchen (Fig. 2).

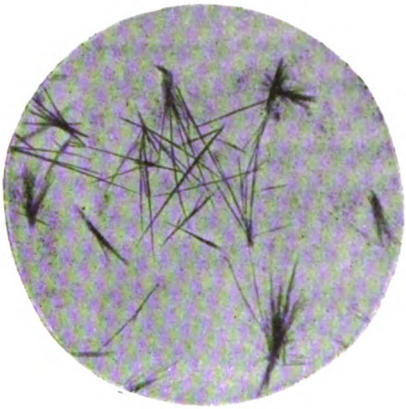


Fig. 1.

Die colorimetrische Bestimmung ist mit 100 ccm Extrakt aus 3—4 g Blüten und mit Hilfe einer Vergleichslösung von 0,01 g Pelargonin in 80 ccm Methylalkohol + 20 ccm 5 prozentiger Salzsäure ausgeführt worden. Diese Vergleichslösung muß für jeden Versuch frisch hergestellt werden, da sie beim Stehen ihre Farbe ändert, nämlich gelber wird und sich allmählich aufhellt. Ihre Intensität ging in einigen Tagen auf ein Drittel zurück, nach 10 Tagen war die Lösung nur noch schwach rosa.

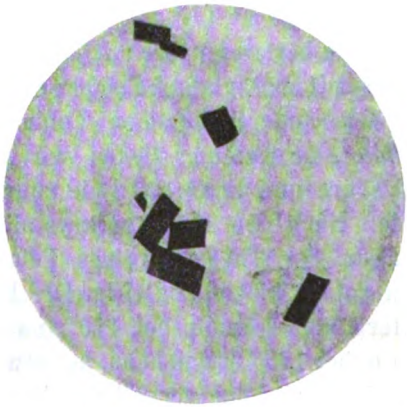


Fig. 2.

b) *Pelargonie.* In einer violettroten Varietät von Pelargonium zonale finden wir an Stelle des Pelargonins überwiegend Cyanin und nur eine kleine Beimischung von Pelargonin. Hier wird auch zum ersten Male ein Gemisch von Anthocyanen in einer Blüte beobachtet.

Digitized by Google

Die Blüte liefert mit methylalkoholischer Salzsäure einen Extrakt, der in verschiedenen Konzentrationen oder Schichtdicken mit Cyanin colorimetrisch vergleichbar ist. Die Bestimmung ergab einen Anthocyangehalt der trocknen Blüte von 2,8 Proz.; das Trockengewicht der Blüte betrug 10,9 Proz. Der Auszug dieser Pelargonienblüte war nur ein wenig gelblicher als die Vergleichslösung von Cyanin; deutlicher verriet sich der kleine Gehalt an Pelargonin durch die schwache Fluorescenz der Lösung.

c) *Gartendahlie* (*Kaktusdahlie*). Die tief braunroten Sorten der gefüllten Dahlie, welche wir unter den Namen J. H. Jackson, Harold, Matchless, Night und Othello von Liebau und Co. in Erfurt bezogen haben, enthalten Cyanin und sind für die Gewinnung desselben das denkbar günstigste Material. Wir fanden nämlich bei der colorimetrischen Bestimmung einen durchschnittlichen Cyamingehalt von nicht weniger als 19,4 Proz. der trocknen Blüte.

Die scharlachroten Sorten hingegen, von denen „Rakete“ und „Alt-Heidelberg“ zu den bekanntesten gehören, enthalten Pelargonin, und zwar 4,0 (Alt-Heidelberg) bis 5,6 Proz. (Rakete) vom Trockengewicht.

Die Bildung eines bestimmten Anthocyans zählt also nicht zu den Merkmalen einer Pflanzenart.

Schwankungen im Anthocyangehalt.

Es ist augenfällig, daß die Unterschiede in den Blütenfarben teilweise durch die Schwankungen des Prozentgehaltes an Anthocyan bedingt sind. Die hellrote und die dunkelrote Gartenrose enthalten dasselbe Cyanin, dessen Menge und Konzentration in weiten Grenzen differiert. Man kann freilich den Anthocyangehalt nicht immer zuverlässig mit dem Auge schätzen. In der blauen Kornblume beispielsweise wurde außer dem blauen Alkalisalze des Cyanins und der violetten Modifikation auch die farblose Form, die Pseudobase, des Farbstoffs angetroffen, und die Menge des blauen Salzes betrug in der getrockneten Blüte nur ein Drittel des gesamten Anthocyans.

Digitized by Google

Einige Beispiele werden die Bedeutung der Mengenverhältnisse anschaulich machen.

a) *Kornblume.* Die Feldkornblume, aus der zum erstenmal ein reines Anthocyan isoliert worden ist, gehört zu den farbstoffarmen Blüten und sie ist ein besonders ungünstiges Ausgangsmaterial. Willstätter und Everest haben den Cyaningehalt (bestimmt im salzsäurehaltigen alkoholischen Auszug) der Blüte ermittelt und 0,65 bis 0,70 Proz. gefunden.

Wir verarbeiten nun die dunkelpurpurrote gefüllte Kornblume, die wir aus Samen von Haage und Schmidt in Erfurt gezogen haben. Die Blüte gibt ein Trockengewicht von 19,8 Proz.; der Cyaningehalt beträgt 13 bis 14 Proz. der trocknen Blüte (als lufttrocknes Chlorid berechnet wie in allen Fällen), also zwanzigmal mehr als bei unserem früheren Material.

Es ist daher ein leichtes, aus der tief bordeauxfarbigen bis dunkelbraunroten Blüte das Cyanin in Krystallen zu isolieren, während dies bei der Feldkornblume nur auf sehr umständliche Weise gelingt. Wir extrahieren die frische Blüte mit Eisessig und fällen das Filtrat mit Äther. Den öligen roten Niederschlag löst man in wenig 7 prozentiger Salzsäure und erhält dann beim Stehen nach einem Tage eine reichliche körnige Ausscheidung. Sie wird abfiltriert, mit Salzsäure gewaschen und aus warmer 3 prozentiger Salzsäure umkrystallisiert. Nun bildet der Farbstoff prächtige grün schimmernde rhombenförmige Blättchen, die unter dem Mikroskop violettgrau erscheinen; der Schmelzpunkt liegt bei 198°, es ist reines Cyaninchlorid.

Auch in einer tief-violettblauen gefüllten Kornblume findet sich Cyanin, 3.6 Proz. vom Trockengewicht, also viel weniger wie in der bordeauxfarbigen Blüte.

b) *Pelargonie.* Die bläulich rosafarbige Blüte von Pelargonium peltatum, in der man nach dem Aussehen Cyanin vermuten würde, enthält dasselbe Pelargonin wie die Scharlach-Pelargonie, das sogleich an der gelb-

Digitized by Google

roten Farbe des Auszugs und an seiner Fluorescenz kenntlich ist. Der Anthocyangehalt der trocknen Blüte beträgt nur 0,97 Proz.

In Pelargonium zonale (Sorte „Meteor") haben Willstätter und Bolton durchschnittlich 6,85 Proz. Pelargonin gefunden. Dieser Farbstoffgehalt wird leicht übertroffen; ältere Blüten, die nahe daran sind abzublühen, zeigen besonders tief scharlachrote Farbe, auf der Rückseite sind sie oft violettrot. Wenn man ein Blütenblatt in methylalkoholische Salzsäure einlegt, so krystallisiert der Farbstoff reichlich in schönen Nadelbüscheln, die man mit bloßem Auge erkennt, auf den Blättchen aus. Wir fanden in solchen ausgesuchten Blüten von P. zonale 14,1 Proz. des Trockengewichtes an Pelargonin.

c) *Dahlie.* Bei der tief purpurnen Kaktusdahlie schwankt auch innerhalb jeder einzelnen Blume die Farbstoffkonzentration und dieser entsprechend geht die Farbe vom dunklen Bordeauxbraun der inneren Blütchen in ein bläuliches Rot der äußeren über. Das Anthocyan der Scheiben- und der Randblüten ist das gleiche Cyanin, aber in den braunen Blütchen ist die Konzentration eine höhere, entsprechend dem Wachstum der Blüte wird der Farbstoff zu Violettrot verdünnt.

Wir haben für die Bestimmung des Cyaningehaltes die inneren und die äußeren Blütchen getrennt und ihre unteren ungefärbten Teile nicht entfernt. Der Trockengehalt der frischen Blüte betrug 11,3 Prozent. Etwa 3 g der Blüten wurden mit 50 ccm Alkohol und 10 ccm 5 prozentiger Salzsäure ausgezogen und das Filtrat mit derselben Mischung auf 250 ccm verdünnt; die Vergleichslösung bereiteten wir aus 0,01 g lufttrocknem Cyaninchlorid mit dem gleichen Lösungsmittel.

Der Cyaningehalt der inneren Blüten beläuft sich auf 23,7, der äußeren Blüten auf 15,1 Proz; die farbstoffreichsten Teile der Dahlienblüte enthalten sogar etwa 30 Proz. der Trockensubstanz an Farbstoff.

Digitized by Google

Das Anthocyan war im Zellsaft dieser Blüte gelöst, die Zelle erschien unter dem Mikroskop gleichmäßig dunkelrot. Eine innere samtig schwarzrote Blüte durchfeuchteten wir mit einem Gemisch gleicher Teile von Methylalkohol und 7 prozentiger Salzsäure und gossen die schön rote Lösung von der Blüte ab. Nach einem Tage hatte sich aus der Flüssigkeit das Cyaninchlorid in schönen rhombenförmigen Krystallblättchen abgeschieden, das Blütenblatt wies in und auf den Zellen blauschwarze kuglige Ablagerungen des Farbstoffs auf.

Auch in blauroten Dahlien haben wir Cyanin angetroffen, das sich in größerer Verdünnung befindet.

Die in diesen Versuchen und in den voranstehenden Arbeiten beobachteten Anthocyangehalte einiger Blüten, ausgedrückt in Prozenten der Trockengewichte, sind:

Cyanin in der blauen Kornblume 0,7, in der bordeauxfarbigen Kornblume 13—14, in der Rose (käufliche Ware von Rosa gallica) 2, in der dunkelroten Gartendahlie etwa 20.

Pelargonin in Pelargonium peltatum 1, in Pelargonium zonale 6—14, in der scharlachroten Gartendahlie 4—5,6.

Päonin in der Päonie 3—3,5, Malvin in Malva silvestris 6,4.

Abhängigkeit von der Reaktion des Zellsaftes.

Die Anthocyane sind amphoter, sie sind nämlich einerseits basisch und sie besitzen zugleich als mehrwertige Phenole beträchtliche saure Eigenschaften. Infolgedessen hat ihre neutrale Form den Charakter eines inneren Oxoniumsalzes. Um die Bildung der tieffarbigen Alkaliverbindungen zu erklären, wird man am besten annehmen, daß die betainartige Bindung wie in der neutralen Form auch in den Alkalisalzen noch enthalten sei, daß diese also nicht nur Phenolalkaliverbindungen, sondern zugleich Oxoniumsalze seien.

Aus den Eigenschaften der isolierten Anthocyane geht hervor, daß dieselben in roten Blüten an Pflanzensäuren

Digitized by Google

gebunden, in violetten als neutrale Farbstoffe und in den blauen Blüten als Salze mit den Alkalien oder anderen Metallen auftreten.

Viele Beobachtungen sind mit dieser Beschreibung in Einklang und es werden durch die amphotere Natur der Anthocyane zahlreiche Variationen der Blütenfarbe erklärt.

Willstätter und Everest haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daß der blaue Farbstoff der Kornblume das Kaliumsalz des Cyanins ist. Willstätter und Mieg haben bewiesen, daß die violette Blüte des Rittersporns die neutrale Form des Delphinins enthält. In der Arbeit von Willstätter und Bolton ist erwähnt worden, daß in der Scharlachpelargonie das Anthocyan zusammen mit Weinsäure vorkommt.

Die Abhängigkeit von der Reaktion des Zellsaftes bedingt daher, daß die Vorkommnisse eines einzigen Anthocyans vielfarbig sind, während die verschiedenen Anthocyane, nämlich die im Sauerstoffgehalt differierenden und die homologen, unter gleichen Umständen von Acidität oder Alkalinität ähnliche, sogar zum Verwechseln ähnliche Farbtöne zu erzeugen vermögen.

Pelargonium peltatum. In diesem Zusammenhang verdient nochmals das Beispiel der Pelargonie Erwähnung, das in anderem Zusammenhang oben angeführt worden ist. In der violettroten Blüte einer Varietät von Pelargonium zonale haben wir hauptsächlich Cyanin angetroffen, in der rosenfarbigen Blüte von Pelargonium peltatum hingegen nichts anderes als den Farbstoff der Scharlachpelargonie, das Pelargonin. Dieses Anthocyan neigt zur Bildung basischer Salze, z. B. des von Willstätter und Bolton krystallisiert erhaltenen Zweidrittelchlorides von der Zusammensetzung

$$(C_{27}H_{31}O_{15}Cl)_2 + C_{27}H_{30}O_{15}.$$

In Pelargonium peltatum, in der hellroten Kornblume und in anderen violettroten Blüten ist das Pelargonin wahrscheinlich in der Form von säurearmen Salzen vorhanden.

Violette Dahlie. In einer Varietät der Gartendahlie

Digitized by Google

mit dunkelvioletten Blüten haben wir ebenso wie in den ziegelroten Sorten Pelargonin gefunden.

Die violette Blüte wurde mit 1 prozentiger Salzsäure extrahiert und die Lösung durch Ausschütteln mit Amylalkohol von gelben Farbstoffen befreit. Nach dem Waschen mit Äther stellten wir die saure Lösung in einer flachen Schale auf; erst beim Eintrocknen begann die Krystallisation des Farbstoffs, die durch Hinzufügen von 3 prozentiger Salzsäure und längeres Stehenlassen vervollständigt wurde. Die Ausscheidung bestand in glänzenden, büschlig angeordneten, feinen Nadeln, die unter dem Mikroskop violettrote Farbe zeigten. Zum Umkrystallisieren wurden sie in heißer 1 prozentiger Salzsäure gelöst und durch Versetzen mit demselben Volumen 10 prozentiger Salzsäure wieder abgeschieden. Wir fanden den Farbstoff mit Pelargonin identisch nach der Fluorescenz und dem Spektrum seiner Lösungen, nach seinen Löslichkeitsverhältnissen und nach den Eigenschaften seines zuckerfreien Spaltungsproduktes. Die Mutterlauge des Präparates enthielt ein anderes Anthocyan (wahrscheinlich Cyanin) in geringer Menge.

Auch an der Scharlachdahlie beobachtet man Übergänge der Farben von Ziegelrot in Violett bei Anwesenheit von nur einem Anthocyan. Die innenstehenden Blütchen einer Blume von „Alt-Heidelberg“ oder einer anderen farbstoffreichen Sorte besitzen dunkel samtigrote, die äußeren heller gelbrote Farbe. Die Rückseiten der einzelnen Blütchen aber sind violettrot bis violett und, da die innersten Blüten der Scheibe zusammengefaltet sind und nur ihre Rückseite zeigen, so erscheint das Blüteninnere violett.

Abhängigkeit der Farbe vom Vorkommen gelber Pigmente.

Eine Palette von Mischtönen von der zarten Aprikosen- und Lachsfarbe der Gartenrosen bis zu dem tiefen Braun von Goldlack und Stiefmütterchen wird durch die Kombinationen der Anthocyane mit den gelben Pigmenten

Digitized by Google

erzeugt. Unter den letzteren kann man heute 3 Gruppen unterscheiden: 1) die indifferenten Carotinoide, hauptsächlich das benzinlösliche Carotin und das alkohollösliche Xanthophyll, 2) die mit Zuckern gepaarten Flavonfarbstoffe und 3) die noch nicht chemisch untersuchten im Zellsaft gelösten Farbstoffe, welche von Botanikern als Anthochlor bezeichnet werden.

In zahlreichen Arbeiten ist als ein Merkmal der Anthocyane angegeben worden, daß ihre Lösungen auf Zusatz von kohlensauren oder ätzenden Alkalien in Grün umschlagen. Dieses Grün ist indessen mit Unrecht als Farbe der Anthocyan-Alkalisalze betrachtet worden, es entsteht aus Gelb mit Blau oder Violett, und zwar beruht diese Erscheinung auf zwei Umständen, welche die Forscher irregeführt haben.

Manche neben den Anthocyanen vorhandene gelbe Farbstoffe, z. B. die in indifferenter oder saurer Flüssigkeit fast farblos erscheinenden Flavonderivate, werden mit Alkali intensiv gelb; die Mischung eines Anthocyans und beispielsweise eines Quercitrins liefert daher beim Neutralisieren zuerst Violett, dann eine grüne Mischfarbe.

Auch aus reinen Anthocyanlösungen entstehen grüne alkalische Lösungen, nämlich immer dann, wenn ein Teil vom Anthocyan, wie es in neutraler Flüssigkeit, also in alkoholisch-wäßrigen Auszügen einzutreten pflegt, die Isomerisation zur Pseudobase erlitten hat. Die farblosen Carbinole der Anthocyane liefern intensiv gelbe Alkalisalze. Extrahieren wir ein Blumenblatt der Rose mit wasserhaltigem Alkohol, so wird das Filtrat mit Soda intensiv grün; säuern wir hingegen das Filtrat zunächst mit ein paar Tropfen Salzsäure an, so enthält es quantitativ Farbsalz und wird mit Soda rein blau.

Orangefarbige und lachsrote Rose. Der methylalkoholisch-salzsaure Auszug wird mit Soda grün. Wir verdünnen die Farbstofflösung mit Wasser und extrahieren sie mit viel Äther, der ein Gemisch von Carotin und einem Glucosid der Flavonreihe entfernt. Diese äthe-

Digitized by Google

rische Lösung färbt Soda beim Durchschütteln intensiv gelb an. Die ausgeätherte saure Flüssigkeit wird nun mit Alkali rein blau, sie enthält Cyanin.

Orangerote und scharlachrote Dahlie. Die Farbe wird durch Mischungen von Pelargonin mit dem eigentümlichen Dahliengelb bedingt. Die Blüten geben je nach ihrem Anthocyangehalt mit 1 prozentiger Salzsäure gelblichrote oder orangegelbe Auszüge, die mit überschüssiger Sodalösung starke Orangefarbe liefern. Die beiden Komponenten der Färbung lassen sich trennen, indem man die saure Lösung mit Amylalkohol ausschüttelt. Diese Maßnahme ist in allen Fällen ratsam, wenn man im Reagensglasversuch die Reaktionen der Anthocyanlösungen beurteilen will. Die wäßrige Schicht enthält dann nur Anthocyan, sie kann erst jetzt mit einer Vergleichslösung des Pelargonins colorimetrisch bestimmt werden. Auf Zusatz von Soda wird sie nun violett. Der Amylalkohol ist nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure rein gelb, er gibt das Pigment an Soda mit intensiver Orangefarbe ab.

Gelbes Stiefmütterchen. In der tiefgelben Varietät von Viola tricolor haben wir einen außerordentlich hohen Gehalt der Blüte, nämlich *ein Viertel des Trockengewichtes* an Violaquercitrin (Rutin), dem Rhamno-Glucoside des Quercetins, gefunden. Dennoch wird die Blütenfarbe gar nicht durch solche Anhäufung von Flavonfarbstoffen bedingt; die Blüte ist bei quantitativem Extrahieren des Glucosides durch heißen Methylalkohol unverändert orangegelb geblieben. Allein der verhältnismäßig kleine Gehalt an Carotin hat die Farbe bedingt; Xanthophyll war neben diesem nicht vorhanden. In der zuerst mit Methylalkohol behandelten Blüte haben wir durch weiteres Ausziehen mit Petroläther und durch colorimetrischen Vergleich mit Kaliumbichromat nach dem Verfahren von Willstätter und Stoll[1]) das Carotin bestimmt. Es be-

[1]) Untersuchungen über Chlorophyll (Berlin 1913), S. 106.

Digitized by Google

trug 0,07 Proz. der frischen, 0,6 Proz. der getrockneten Blüte.

Das Beispiel lehrt, in welchem Maße außer den Anthocyanen auch Flavonfarbstoffe durch Carotinoide verdeckt werden können.

360 g frische (nicht getrocknete) gelbe Stiefmütterchen ließen wir mit einem Liter Methylalkohol zunächst stehen und erwärmten dann zum Sieden; nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand noch dreimal mit je $^1/_2$—1 Liter Holzgeist ausgekocht. Den methylalkoholischen Extrakt dampften wir auf $^1/_2$ Liter ein und filtrierten ihn von amorphen, gummiartigen Flocken; das Filtrat lieferte bei weiterem Einengen im Vakuum krystallinische Abscheidungen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden und schöne blaßgelbe Nadeln von reinem Violaquercitrin gaben. Die Ausbeute betrug nicht weniger als 10,1 g, das ist 23 Proz. vom Gewicht der trocknen Blüte.

Das Violaquercitrin ist zuerst von K. Mandelin[1]) aus dem Kraute des Ackerstiefmütterchens (Viola tricolor var. arvensis) isoliert worden[2]); sodann hat A. G. Perkin[3]) das Glucosid aus dem Kap-Sumach, den Blättern von Colpoon compressum, gewonnen und es zunächst als Osyritrin bezeichnet, bis er dann seine Identität mit dem Violaquercitrin feststellen konnte. Später hat E. Schmidt[4]) mit N. Waliaschko, H. Braun und A. Wunderlich nachgewiesen, daß dieses Glucosid in vielen Pflanzen auftritt. Es wurde mit dem Rutin aus der Gartenraute (Ruta graveolens) identifiziert und als Verbindung von Quercetin mit je einem Mol. Rhamnose und Glucose erkannt.

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 329; Jahresb. **1883**, 1369.

[2]) Die Ausbeuten sind von Mandelin und von Perkin nicht angegeben worden, A. Wunderlich hat 1,7 bis 2 Proz. in den Blüten von Viola tricolor bestimmt [Arch. d. Pharm. **246**, 224 (1908)]; wir haben aus dem käuflichen getrockneten Material (E. Merck) von Ackerstiefmütterchen 2,6 Proz. Violaquercitrin gewonnen.

[3]) Journ. Chem. Soc. **71**, 1132 (1897) und **81**, 477 (1902).

[4]) Arch. d. Pharm. **242**, 210 u. 225 (1904); **246**, 214 u. 224 (1908).

Digitized by Google

Gewinnung der Anthocyane.

Aus den beschriebenen Versuchen, namentlich mit der leicht zugänglichen Gartendahlie, resultieren einfache und ergiebige Darstellungsweisen für Cyanin und Pelargonin, die im folgenden beschrieben werden sollen. Sie bestehen in der Abscheidung und Krystallisation der Farbstoffe in der Form ihrer Chloride; das Verfahren führt zum Ziele bei sehr anthocyanreichen Blüten, aus deren Extrakten sich die Farbsalze unmittelbar in hohem Reinheitsgrad ausfällen lassen.

Um diese Beispiele mit den in den voranstehenden Abhandlungen angegebenen Verfahren in Zusammenhang zu bringen, seien unsere Isolierungsmethoden der Anthocyane kurz zusammengestellt.

1. Fällung und Krystallisation des Chlorids; Beispiele: Pelargonin (Abh. IV), Cyanin in dieser Arbeit.
2. Reinigung des Farbstoffs und darauffolgende Krystallisation des Chlorides.
   a) Cyanin aus Kornblume wird als Alkalisalz durch Umfällung aus wäßriger Lösung mit Alkohol gereinigt, dann in Chlorid übergeführt und aus Alkohol mit Äther langsam in Fraktionen abgeschieden (Abh. I).
   b) Delphinin läßt sich als violette Farbbase durch Umfällung aus verdünntem Alkohol mit stärkerem reinigen und wird dann in Chlorid verwandelt (Abh. V).
   c) Myrtillin (Abh. VI) wird durch wiederholte Fällung aus wäßriger Lösung mittelst Salzsäure gereinigt.
   d) Delphinin (Abh. V) kann durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure gereinigt werden, wobei die Begleitstoffe einer Hydrolyse unterliegen.
   e) Cyanin aus der Rose (Abh. II) und Päonin (Abh. IX) werden nach einem ähnlichen Prinzip durch längere Einwirkung von Eisessig-Methylalkohol-Chlorwasserstoff von den Begleitstoffen befreit und als Chloride krystallisiert.
3. Abscheidung in der Form der Pikrate und Überführung derselben in Chloride; die besten Beispiele für dieses

Digitized by Google

Verfahren bieten die Beerenfarbstoffe Önin (Abh. VI), Myrtillin (VI) und Idaein (Abh. III) und das Anthocyan der wilden Malve (Abh. IX).

Cyanin aus der Dahlie.

700 g frische Blüten der dunkelroten Dahlie, entsprechend einem Trockengewicht von 79 g, wurden durch Einlegen in Eisessig rasch und vollständig extrahiert: das tiefrote Filtrat versetzten wir mit methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure und mit dem Anderthalbfachen seines Volumens an Äther. Dabei entstand ein flockiger Niederschlag, der sich zusammenballte; nach dem Absaugen und Waschen mit Äther bildete er ein rotbraunes Pulver (15 g) vom Reinheitsgrad 76.

Dieses Rohprodukt, dem die Leichtlöslichkeit des amorphen Cyanins eigen war, wurde in 300 ccm 7prozentiger Salzsäure in der Kälte gelöst und von einer geringen Menge schleimiger Flocken abfiltriert. Beim Stehen der Lösung in einer offenen Schale begann nach einem Tage die Krystallisation, die zwei weitere Tage erforderte; die Mutterlauge verdünnten wir mit nochmals 300 ccm 7prozentiger Salzsäure und erhielten bei längerem Stehen eine zweite Abscheidung, so daß die Flüssigkeit nur noch hellrot war.

Das gewonnene krystallinische Pulver von tiefbrauner Farbe erforderte eine zweite Umkrystallisation: wir lösten die ganze Menge in 750 ccm heißem Wasser und fügten das gleiche Volumen 7prozentiger Salzsäure hinzu. In einem Tage krystallisierte das Cyaninchlorid fast vollständig in rhombenförmigen Täfelchen aus. Die Ausbeute an dem reinen Präparate in lufttrocknem Zustand betrug 7,4 g, etwa die Hälfte des in der Blüte enthaltenen Farbstoffs.

Zur Identifizierung des Cyanins ist eine Hydrolyse quantitativ ausgeführt worden. Man löst das Cyanin in heißem Wasser, $^1/_4$—$^1/_2$ g in 12 ccm, und kocht nach Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure 2 $^1/_2$—3 Minuten lang.

Digitized by Google

I. 0,2992 g (exsiccatortr.) gaben 0,1575 g Cyanidinchlorid (exsiccatortr.).

II. 0,4544 g gaben 0,2407 g Cyanidinchlorid und Glucose a) nach der Bestimmung mit Fehlingscher Lösung 0,239 g, b) nach polarimetrischer Bestimmung 0,232 g (100 ccm, l = 4, α = 0,485°).

	Ber. für $C_{27}H_{31}O_{16}Cl.{}^3/_4H_2O$	Gef. I	Gef. II
$C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$	51,6	52,7	53,0
$2\,C_6H_{12}O_6$	54,6	—	a) 52,6 b) 50,4

Pelargonin aus der Dahlie.

1,875 kg frischer Blüten (entsprechend 187 g Trockengewicht) der scharlachroten Dahlie (Sorte „Alt-Heidelberg") haben wir durch Einlegen in das dreifache Gewicht Eisessig extrahiert und nach ein paar Tagen die tief orangerote Lösung abgesaugt ohne nachzuwaschen. Das Filtrat wurde mit 150 ccm 9prozentiger methylalkoholischer Salzsäure versetzt und mit 10 Liter Äther gefällt. Den mit Äther gewaschenen sirupösen Niederschlag nahm man in 500 ccm 2prozentiger Salzsäure auf und filtrierte unter Anwendung von Talk und Sand von feinen schleimigen Flocken ab. Die Lösung erwärmten wir einige Stunden auf 60—70° und stellten sie in einer flachen Schale zur Krystallisation auf. In einigen Tagen schied sich eine ziegelrote Krystallisation (2,4 g) von Pelargonin ab, die aus mikroskopischen Nadeln bestand; die Mutterlauge lieferte eine zweite Fraktion, die nach abermaligem Umkrystallisieren ebenfalls rein war (0,4 g). Die Ausbeute erreichte gegen 40 Proz. vom Farbstoffgehalt der Dahlie.

0,4048 g Pelargonin (lufttr.) gaben bei der Hydrolyse 0,1855 g Pelargonidinchlorid (exsiccatortr.) und Glucose a) mit Fehlingscher Lösung best. 0,199 g, b) polarimetrisch best. 0,180 g (100 ccm, l = 4, α = 0,375°).

	Ber. für $C_{27}H_{31}O_{15}Cl.4\,H_2O$	Gef.
$C_{15}H_{11}O_5Cl.H_2O$	46,2	45,8
$2\,C_6H_{12}O_6$	51,2	a) 49,2 b) 44,6

(Geschlossen den 26. Januar 1915.)

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXVII.]

(Eingelaufen am 18. November 1914.)

Über Isomerien in der Thujamenthon-Reihe.

Bei anderer Gelegenheit ist schon kurz mitgeteilt[1]), daß Isothujon, $C_{10}H_{16}O$, sich nach der Methode von Paal oder Skita zum gesättigten Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, reduzieren läßt. Eine nähere Untersuchung des dabei entstehenden Produkts hat nun zu dem unerwarteten Resultat geführt, daß dies Thujamenthon *nicht identisch* ist mit der Verbindung, die man erhält, wenn Isothujon mit Hilfe von Natrium in alkoholischer Lösung zu Thujamenthol reduziert und letzteres dann weiter zu Thujamenthon oxydiert wird.[2]) Es ist also nötig, die beiden im Verhalten ganz wesentlich verschiedenen Verbindungen auch im Namen zu unterscheiden. Das schon lange bekannte Keton $C_{10}H_{18}O$ soll daher von jetzt ab als *α*-, das neu entdeckte als *β-Thujamenthon* bezeichnet werden.

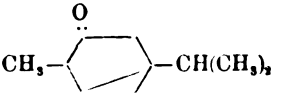
Der Weg, der zur Feststellung der Verschiedenheit führte, war kein ganz einfacher und müheloser, u. a. deshalb, weil es nicht ganz leicht ist, ein einwandfreies, einheitliches Ausgangsmaterial für die Versuche zu erhalten, wie folgendes zeigt.

[1]) Diese Annalen **381**, 85 (1911).

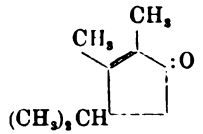
[2]) Diese Annalen **286**, 104 (1895); **323**, 352 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. **28** 1958, 1963 (1895).

Digitized by Google

Das gesättigte *Thujon = Tanaceton*, für das die Formel

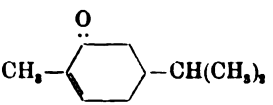


als festgelegt gelten kann, existiert, wie früher eingehend nachgewiesen wurde,[1]), in physikalisch isomeren aktiven Modifikationen, die aber bei der Behandlung mit Schwefelsäure in *dasselbe inaktive Isothujon* überführbar sind, für das die Fünfring-Formel



auch als gut begründet gelten kann.

Dies ungesättigte Isothujon, das allein als Ausgangsmaterial für Gewinnung von gesättigtem Thujamenthon dienen kann, ist nun, wie sich herausgestellt hat, nie ganz einheitlich. Es kann noch unverändertes Thujon enthalten, das sich der Umwandlung entzogen hat, daneben ist ihm aber auch immer etwas *Carvotanaceton*



beigemischt, das bekanntlich unter dem Einfluß höherer Temperatur aus Thujon entsteht und sich daher auch immer in gewisser Menge beim andauernden Kochen von Thujon mit Schwefelsäure (unter den früher angegebenen Bedingungen) zwecks Inversion zu Isothujon bildet. Nun kann man zwar *Thujon* (mit dem Siedep. 200—201°) bei sorgfältigem Fraktionieren von dem (bei 231—233° siedenden) *Isothujon* genügend abtrennen, nicht aber *Carvotanaceton* (Siedep. 228—229°). Der Weg, reines Isothujon durch sein bei 119—120° schmelzendes Oxim zu bereiten, ist nicht gut gangbar, da dies Oxim so außerordentlich

[1]) Diese Annalen **336**, 247, 251, 253 (1904).

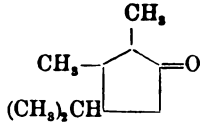
Digitized by Google

schwer hydrolytisch spaltbar ist.[1]) Gemische der Semicarbazone von Isothujon und Carvotanaceton sind auch nicht bequem zu trennen. Wird nun ein carvotanacetonhaltiges Isothujon reduziert, so erhält man Gemenge von Thujamenthon und Tetrahydrocarvon (falls man mit Palladiumwasserstoff arbeitet) bzw. Gemenge von Thujamenthol mit Tetrahydrocarveol (Carvomenthol) (falls man in alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert), bei deren Oxydation mit Chromsäure natürlich dann dieselben Ketongemische entstehen.

Verarbeitet man nun solche nicht ganz einheitliche Präparate, um krystallisierte Verbindungen zu gewinnen, so kann man wegen des Auftretens von Gemischen leicht zu fehlerhaften Feststellungen hinsichtlich der Eigenschaften kommen. Auf diese Weise erklärt es sich, daß bei dem ersten Versuch der Reduktion von Isothujon zu Thujamenthon nach Paal (a. a. O.) übersehen werden konnte, daß das erhaltene Keton mit dem schon bekannten Thujamenthon nicht identisch ist. Denn der Schmelzpunkt des zur Identifizierung nur in geringer Menge seinerzeit hergestellten Oxims wurde durch vorhandenes fremdes Oxim unter den des β-Thujamenthonoxims herabgedrückt und zufällig bei dem der α-Verbindung gefunden.

Wie nun die vorliegenden Komplikationen aufgedeckt wurden, wird aus den nachfolgenden experimentellen Angaben ersichtlich werden. Zunächst sei nur noch auf folgendes hingewiesen.

Wenn man für Thujamenthon die gebräuchliche Formel



annimmt, so erkennt man, daß das Keton in mehreren physikalisch verschiedenen Modifikationen existenzfähig

[1]) Diese Annalen **286**, 96 (1895).

Digitized by Google

sein muß, denn die Verbindung enthält 3 asymmetrische Kohlenstoffatome. Daß es gelungen ist, Thujamenthonderivate (ebenso wie Thujamenthylaminderivate) von verschiedenen Schmelzpunkten zu gewinnen, kann also nicht wundernehmen. Sehr auffallend war aber die Beobachtung, daß die erhaltenen Isomeren sehr deutlich voneinander abweichende *Siedepunkte* aufwiesen. Denn Beobachtungen darüber, daß bloß physikalisch isomere Verbindungen ganz abweichende *Siedepunkte* zeigen, liegen mit Sicherheit wohl kaum vor. Die physikalisch isomeren Thujone z. B. liefern zwar Oxime und Semicarbazone von verschiedenem Schmelzpunkt, die Siedepunkte der Modifikationen fallen aber zusammen. Beim *α*- und *β-Thujamenthon* und beim *α*- und *β-Thujamenthylamin* ist das aber nicht der Fall Daher neigte ich auch lange zu der Annahme, daß die verschiedenen Verbindungen nicht physikalisch, sondern chemisch isomer seien. Ein Anhalt für das Vorliegen von chemischer Isomerie hat sich aber bislang nicht finden lassen.

I. *α*-Thujamenthon.

Zu dieser Verbindung gelangt man, wenn man Isothujon in alkoholischer Lösung zu Thujamenthol reduziert und das Menthol dann mit Chromsäure oxydiert. Den früher über das Verfahren gemachten Angaben[1]) ist wenig hinzuzufügen. Die Ausbeuten lassen zu wünschen übrig.

Es handelte sich jetzt darum, ein zuverlässig reines Präparat des Ketons zu gewinnen, um die physikalischen Eigenschaften mit Sicherheit festlegen zu können. Zu dem Zweck wurde das rohe Keton zunächst oximiert[2])

[1]) Diese Annalen **323**, 351 (1902).

[2]) Nähere Angaben s. diese Annalen **323**, 353 (1902). Die flüssig bleibenden Anteile des Oxims, in denen früher eine stereoisomere Modifikation vermutet wurde, sind wahrscheinlich Gemenge, die durch einen Gehalt an Tetrahydrocarvoxim am Erstarren gehindert werden.

Digitized by Google

und das gewonnene feste Oxim wiederholt aus Methylalkohol und schließlich aus Ligroin umkrystallisiert.

Das *α-Thujamenthonoxim* krystallisiert leicht in großen durchsichtigen Prismen, deren Schmelzpunkt leicht auf 95° zu bringen ist. Bei sehr häufigem Umkrystallisieren konnte er bis auf 97°, aber nicht höher, gebracht werden.

Dies krystallisierte α-Oxim wurde nun hydrolysiert und das zurückgewonnene Keton an Semicarbazid gebunden. Der Schmelzpunkt des umkrystallisierten *α-Thujamenthon-Semicarbazons* ist, wie gewöhnlich, von der Art des Erhitzens abhängig, aber er kann auch infolge Anwesenheit stereoisomerer Modifikationen variieren. Früher ist 179° als Schmelzpunkt angegeben.[1]) Jetzt wurde 185° für die Hauptfraktion gefunden.

Das aus diesem Semicarbazon regenerierte *α-Thujamenthon* wies folgende Konstanten auf, die mit den früher ermittelten[2]) vorzüglich stimmen.

Siedep. 209—209,5°, $d_{18} = 0{,}8915$, $n_D = 1{,}4474$.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
M	46,22	46,19

α-Thujamenthol.

Das durch Reduktion des ganz reinen α-Thujamenthons in alkoholischer Lösung mit Natrium gewonnene *α-Thujamenthol* zeigte folgende Konstanten:

Siedep. 212—214°, $d_{19} = 0{,}8990$, $n_D = 1{,}4611$.

	Ber. für $C_{10}H_{19}OH$	Gef.
M	47,55	47,62

Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert der Alkohol wieder α-Thujamenthon zurück.

15 g α-Thujamenthol wurden mit 30 g Chlorzink 25 Minuten im Ölbad auf 190° erwärmt und der entstandene Kohlenwasserstoff durch Wasserdampf abgeblasen, mit Pottasche getrocknet und über Natrium destilliert.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1963 (1895).

[2]) Diese Annalen **323**, 353 (1902).

Digitized by Google

Das vorliegende *Thujamenthen* hatte folgende Eigenschaften:

Siedep. 163—165°, $d_{22} = 0{,}8085$, $n_D = 1{,}4503$.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
M	45,63	45,89

Der Kohlenwasserstoff gab ein nicht zum Erstarren zu bringendes blaues, mit Wasserdämpfen flüchtiges *Nitrosochlorid.*

Ein Thujamenthen von ganz ähnlichen Eigenschaften entstand, wenn α-Thujamenthol mit verdünnter Schwefelsäure (2 ccm Säure : 3 ccm Wasser) bis 150° erwärmt wurde.

α-Thujamenthylamin.

(Mitbearbeitet von *Walther Lohse.*)

Das richtigschmelzende α-Thujamenthonoxim wurde in absolut alkoholischer Lösung mit Natrium zur Base reduziert und diese in bekannter Weise isoliert. Für das erhaltene, früher schon beschriebene[1]) *Thujamenthylamin* wurde der Siedepunkt zu 196—197° gefunden und außerdem wurden zur genauen Charakteristik folgende Abkömmlinge dargestellt: *Chlorhydrat*, Schmelzp. 187°, *Acetylverbindung*, Schmelzp. 129—130°, *Benzoylverbindung*, Schmelzp. 106—107°, *Harnstoff*, Schmelzp. 205°, *Phenylharnstoff*, Schmelzp. 111—112°, *Trimethylammoniumjodid*, Schmelzp. 199—200°.[2])

Umsetzung von α-Thujamenthylamin mit salpetriger Säure.

12 g des Chlorhydrats der reinen α-Base wurden in 24 ccm Wasser gelöst, tropfenweise mit 6 g Natriumnitrit, gelöst in 20 ccm Wasser, versetzt und nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure sich selbst überlassen. Es trat Stickstoffentwicklung ein, ohne daß sich braunrote Dämpfe bemerklich machten. Nachdem die Reaktion beendet war,

[1]) Diese Annalen 323, 354 (1902).

[2]) Darstellungsweise s. Wallach, Terpene und Campher, Aufl. II, 154.

Digitized by Google

hatte sich eine reichliche Menge eines braungefärbten Öls abgeschieden. Nun wurde alkalisch gemacht und das Reaktionsprodukt neben nicht umgesetzter Base mit Wasserdampf abgetrieben, schließlich das angesäuerte Destillat noch einmal mit Wasserdampf behandelt. Das erhaltene Öl wurde abgehoben, über Pottasche getrocknet und fraktioniert.

Die erste Fraktion bestand aus Kohlenwasserstoff, der zwischen 160—165° siedete.

Die höher siedende Fraktion färbte sich dunkel und schien noch Salpetrigsäureester zu enthalten. Sie wurde deshalb nochmals mit Alkali erwärmt und darauf wiederum mit Wasserdampf destilliert, getrocknet und fraktioniert. Das zwischen 187—207° übergehende Destillat roch nach Thujamenthol. Es wurde in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert, dann mit Soda übersättigt, mit Wasserdampf abgeblasen und das Destillat mit Semicarbazidlösung geschüttelt. Es schied sich ein nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 185—186° schmelzendes *Semicarbazon* aus. Das aus diesem mit Oxalsäure wieder in Freiheit gesetzte Keton wurde in das *Oxim* übergeführt, dessen Schmelzpunkt bei 94—95° gefunden wurde. Weder das Semicarbazon noch das Oxim gaben mit den entsprechenden aus α-Thujamenthon gewonnenen Präparaten eine Schmelzpunktsdepression.

α-Thujamenthylamin liefert demnach bei der Umsetzung mit salpetriger Säure in normaler Weise neben Kohlenwasserstoff α-Thujamenthol.

II. β-Thujamenthon.

Es wurde gefunden, daß man zwei Wege einschlagen kann, um zu der β-Modifikation des Thujamenthons zu gelangen: entweder man reduziert Isothujon direkt nach dem Verfahren von Skita, oder man geht vom reinen bei 119—120° schmelzenden Isothujonoxim aus und reduziert dies bei Anwesenheit von Palladiumwasserstoff. Dabei erhält man, wenn auch in mangelhafter Ausbeute

Digitized by Google

(s. unten) (neben etwas freiem Keton). β-Thujamenthonoxim (Schmelzp. 130—131°) und zerlegt dann letzteres durch Erwärmen mit Säuren.

a) *Reduktion von freiem Isothujon.*

Man kann das schon früher beschriebene Verfahren[1]) z. B. in folgender Weise gestalten. 50 g richtig siedendes durch Invertierung von Thujon (Tanaceton) gewonnenes Isothujon werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und unter Zusatz von 0,1 g Palladiumchlorür (Skita) mit Wasserstoff geschüttelt. Wie seinerzeit schon angegeben ist, verläuft die Wasserstoffaufnahme anfangs ungemein schnell und läßt dann allmählich nach. Wird sie zu langsam, so unterwirft man den Gefäßinhalt der Dampfdestillation und reduziert das Destillat noch einmal. Völlige Sättigung wird auch nach mehrtägigem Schütteln nicht erreicht. Das zuletzt erhaltene Produkt wird fraktioniert, und die zwischen 215—217° siedenden Anteile schüttelt man unter guter Kühlung mit 2 prozentigem Permanganat, bis die Färbung einige Minuten bestehen bleibt.[2]) Das auf diese Weise erhaltene gesättigte Produkt wird durch mehrstündiges Erwärmen mit überschüssiger freier, methylalkoholischer Hydroxylaminlösung oximiert.

Gießt man die erkaltete Oximlösung auf Eiswasser, so erstarrt das Produkt schnell. Es wird abgesaugt und aus Methylalkohol so lange umkrystallisiert, bis der Schmelzp. 130—131° beträgt.

0,1795 g gaben 0,4672 CO_2 und 0,1837 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}NOH$	Gef.
C	70,93	70,98
H	11,37	11,45

Die Ausbeute an diesem reinen Präparat übersteigt

[1]) Diese Annalen **381**, 85 (1911).

[2]) Da auch gesättigtes β-Thujamenthon gegen Permanganat ziemlich empfindlich ist (s. unten), muß man, um Verlust zu vermeiden, vorsichtig oxydieren.

Digitized by Google

kaum 50 Proz. Die Ursache dafür ist oben schon angedeutet: da das Isothujon Carvotanaceton enthält, entsteht bei der Reduktion auch Carvomenthon, dessen Oxim dem Thujamenthonoxim sich natürlich beimischen und den Schmelzpunkt erniedrigen muß.

Zwecks Gewinnung von ganz reinem *β-Thujamenthon* wurde das bei 130—131° schmelzende Oxim hydrolysiert, das erhaltene Keton mit Wasserdampf abgeblasen und zur Entfernung etwa nicht zerlegter Oximanteile an Semicarbazid gebunden. Das Semicarbazon wurde dann abermals gespalten und so ein einwandfrei reines *β-Thujamenthon* gewonnen, das folgende Eigenschaften aufwies:

Siedep. 215—216,5°, $d_{19} = 0{,}8990$, $n_D = 1{,}4511$.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
M	46,22	46,13

Das *Semicarbazon* des β-Thujamenthons ist nicht ganz einheitlich. Es enthält in Äther lösliche Bestandteile. Krystallisiert man nach deren Entfernung aus Alkohol um, so erhält man ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 190—191°.

Isoxim des β-Thujamenthons.

Beim Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure (3 ccm Eisessig, 6 ccm Schwefelsäure) wird das β-Thujamenthonoxim in ein *Isoxim* verwandelt, das nach dem Verdünnen der Flüssigkeit durch Extrahieren mit Chloroform entzogen werden kann. Nach dem Abwaschen mit Ligroin und Umkrystallisieren aus Wasser schmolz es bei 102°. Am besten wird die Verbindung vor dem Umkrystallisieren durch Destillation im Vakuum gereinigt.

0,1884 g gaben 0,4891 CO_2 und 0,1918 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{19}NO$	Gef.
C	70,94	70,81
H	11,32	11,39

Ein Versuch, das Isoxim durch Erwärmen mit konz. Salzsäure zu einer Amidosäure aufzuspalten, führte vor-

Digitized by Google

läufig nicht zum Ziele. Dagegen läßt sich das Isoxim in amylalkoholischer Lösung mit Natrium zu einer *sekundären Base* reduzieren, die aber noch nicht näher untersucht ist.

Bei gelinder Oxydation mit 1 prozentigem Permanganat wurde aus dem Isoxim ein *Oxy-Isoxim* vom Schmelzp. 148—149° erhalten[1])

0,1524 g gaben 0,3627 CO_2 und 0,1349 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{19}NO_2$	Gef.
C	64,80	64,91
H	10,32	10,24

b) *Reduktion von Isothujonoxim* (Schmelzp. 119—120°).

Die ersten erfolgreichen Versuche zur Reduktion von Isothujonoxim nach dem Verfahren von Skita habe ich gemeinsam mit Dr. W. Volk angestellt und dann mit Dr. Rudolf Klein[2]) fortgesetzt; sie mußten dann Anfang August 1914 leider unterbrochen werden. Was bisher ermittelt wurde, ist folgendes.

0,1 g Palladiumchlorür, in wenig Wasser gelöst und mit 2,5 ccm 1 prozentigem Gummiarabicum versetzt, wurden mit Wasserstoff gesättigt, dann wurden 4,2 g Isothujonoxim (Schmelzp. 119°), gelöst in etwa 50 ccm Methylalkohol, hinzugegeben und in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Zuerst wurde der Wasserstoff sehr schnell aufgenommen bald verlangsamte sich aber die Reaktion und kam schließlich ganz zum Stillstand, konnte jedoch neu belebt werden, wenn wenig verdünnte Salzsäure zu der Flüssigkeit gesetzt wurde. Nachdem etwa 7 ccm Salzsäure hinzugefügt waren und keine Wasserstoffaufnahme mehr bemerkbar war, wurde der erste Versuch abgebrochen.

Die Wasserdampfdestillation ergab: zunächst Methylalkohol, in dem sich ein *Keton* vorfand, das beim Oxi-

[1]) Nach Versuchen von Dr. P. Fry.

[2]) Dieser talentvolle Chemiker fiel am 24. August 1914 bei Dinant.

Digitized by Google

mieren ein bei 130° schmelzendes, *mit β-Thujamenthonoxim identisches* Oxim lieferte. Das Isothujonoxim war also z. T. gleichzeitig hydrolysiert und reduziert worden.

Bei der weiteren Dampfdestillation ging ein fester Körper über, der sich als unangegriffenes Isothujonoxim (Schmelzp. 119°) erwies. Im Destillationsrückstand fand sich neben Salmiak das Chlorhydrat einer organischen *Base* vor.

Um eine größere Menge dieser Base zu erhalten, wurden die Versuchsbedingungen dahin variiert, daß Isothujonoxim in Eisessiglösung unter Hinzufügen von Platinchlorid zur Verwendung kam. Ob dies Verfahren in bezug auf Ausbeute Vorteile bietet, bleibt noch näher festzustellen.

Von der Base ist bisher ermittelt, daß sie um 207° siedet. Die *Benzoylverbindung* schmolz bei 147—148°, der Harnstoff bei 160°, der *Phenylharnstoff* bei 167 bis 168°, der *Sulfophenylharnstoff* bei 151—152°. Keinenfalls liegt also α- oder β-Thujamenthylamin vor. Am nächsten liegt die Annahme, daß man es mit *Isothujylamin*[1]), vielleicht in nicht ganz reinem Zustand, zu tun hat. Es bedarf das noch näherer Untersuchung.[2])

β-Thujamenthol.

Der Alkohol wurde durch Reduktion des ganz reinen β-Thujamenthons mit Natrium in alkoholischer Lösung dargestellt und zeigte folgende Eigenschaften.

Siedep. 216,5—217,5°, $d_{19} = 0{,}8995$, $n_D = 1{,}4583$.

	Ber. für $C_{10}H_{19}OH$	Gef.
M	47,55	47,46

[1]) Diese Annalen **286**, 97 (1895); **336**, 275 (1904).

[2]) Es muß auch nachgeprüft werden, ob dem durch Reduktion von Isothujonoxim (Schmelzp. 119°) mit Natrium in alkoholischer Lösung entstehenden Isothujylamin sich nicht leicht gesättigtes Thujamenthylamin beimischt und ob daher die a. a. O. angegebenen Schmelzpunkte der Derivate des Thujamenthylamins genügend zuverlässig sind.

Digitized by Google

Das Phenylurethan wurde nicht krystallisiert erhalten, bei der Oxydation mit Chromsäure liefert der Alkohol in normaler Weise β-Thujamenthon zurück.

10 g Thujamenthol wurden mit 20 g Chlorzink 10 Minuten auf 190° erhitzt. Es trat leicht Wasserabspaltung ein. Der mit Wasserdampf übergetriebene Kohlenwasserstoff wurde über Natrium rektifiziert. Das so gewonnene *Thujamenthen* zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 161—164°, $d_{18,5} = 0{,}8100$, $n_D = 1{,}4514$.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
M	45,63	45,91

0,1996 g gaben 0,6361 CO_2 und 0,2399 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	86,87	86,93
H	13,13	13,45

Es gelang nicht, ein festes Nitrosochlorid aus dem Kohlenwasserstoff zu gewinnen.

β-Thujamenthylamin.

(Mitbearbeitet von *Walther Lohse.*)

Das bei 130—131° schmelzende β-Thujamenthonoxim wurde unter denselben Bedingungen wie das α-Oxim in alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert.

Die aus dem zunächst bereiteten Chlorhydrat in Freiheit gesetzte, über metallischem Natrium getrocknete Base zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 206,5 $d_{19} = 0{,}8550$, $n_D = 1{,}4571$.

	Ber. für $C_{10}H_{19}NH_2$	Gef.
M	49,53	49,38

Die freie Base zieht sehr viel leichter CO_2 an als die α-Base.

Das *Chlorhydrat* der Base ist in Wasser verhältnismäßig schwer löslich und gut krystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 230°. Aus ätherischer Lösung der Base wird es durch trockne Chlorwasserstoffsäure gefällt.

Die *Acetylverbindung* schmolz nach frischem Um-

Digitized by Google

krystallisieren aus Methylalkohol bei 96°, nach dem Trocknen bei höherer Temperatur bei 115—116°.

Die *Benzoyl*verbindung wurde nach dem Verfahren von Schotten-Baumann bereitet. Sie ist in Alkohol ziemlich schwer löslich. Schmelzp. 112°.

0,1155 g gaben 0,3364 CO_2 und 0,1015 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{25}NO$	Gef.
C	78,76	78,74
H	9,65	9,83

Der *Harnstoff* $C_{10}H_{19}NHCONH_2$ schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 214°.

0,1383 g gaben 0,3379 CO_2 und 0,1343 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{22}N_2O$	Gef.
C	66,67	66,64
N	11,11	10,86

Der *Phenylharnstoff* bildet sich beim Zusammenbringen von Phenylisocyanat mit der Base unter starker Erwärmung. Die anfangs entstehende sirupöse Masse wird nach Verlauf einiger Tage krystallinisch. Nach dem Waschen mit Ligroin und Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Verbindung bei 165°.

0,1418 g gaben 0,3859 CO_2 und 0,1203 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{26}N_2O$	Gef.
C	74,45	74,23
H	9,49	9,49

Der *Sulfophenylharnstoff* ist in Alkohol ungemein schwer löslich; er wurde aus Essigester umkrystallisiert und schmolz dann bei 183°.

Das aus der Base gewonnene *Trimethylammoniumjodid* $C_{10}H_{19}N(CH_3)_3J$ schmolz bei 230°.

Beim Erwärmen mit Chromsäure gelang es nicht, die Base zu β-Thujamenthon zu oxydieren, vielmehr bildet sie damit ein sehr schwer lösliches beständiges *Chromat.*

Umsetzung von β-Thujamenthylamin mit salpetriger Säure. Tertiäres Thujamenthol.

Das Chlorhydrat der β-Base wurde unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bei der α-Base eingehalten sind

Digitized by Google

(s. oben), mit Natriumnitrit in Umsetzung gebracht. Das Produkt der Umsetzung hatte aber ganz andere Eigenschaften wie das aus der α-Base entstehende. Als nach beendeter Reaktion mit Wasserdampf destilliert wurde, ging ein sehr leicht flüchtiges Öl über, das schon im Kühlrohr erstarrte.[1]) Die Verbindung schmolz nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 93°.

0,1939 g gaben 0,5471 CO_2 und 0,2265 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,92	76,95
H	12,91	13,07

Die Verbindung ist also ein Alkohol, und zwar, wie aus dem ganzen Verhalten, namentlich auch aus ihrer Beständigkeit gegen Chromsäure, hervorgeht, ein *tertiärer Alkohol*, den man als *tertiäres Thujamenthol* bezeichnen darf. Der Siedepunkt der sehr flüchtigen Verbindung liegt bei 204°. Das Hydroxyl in dem Alkohol ist sehr lose gebunden, so daß es schon beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht abgespalten wird.[2]) Um Verluste zu vermeiden, wurde die Dehydrierung des Alkohols im Einschmelzrohr vorgenommen. 1 Tl. Alkohol wurde mit 5 Tln. verdünnter Schwefelsäure eine Stunde auf 110° erwärmt und dann der entstandene Kohlenwasserstoff bei guter Kühlung mit Wasserdämpfen abgeblasen.

Das erhaltene Produkt, getrocknet und über Natrium destilliert, zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 164—166°, $d_{21} = 0{,}8100$, $n_D = 1{,}4466$.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$ F	Gef.
M	45,63	45,49

[1]) Aus dem erhaltenen Destillationsrückstand schieden sich nadelförmige Krystalle aus, die aus einem Salz der unveränderten Base (Nitrit?) bestanden.

[2]) Das ist bei der Darstellung des Alkohols zu beachten. Die Lösungen der mit Natriumnitrit umzusetzenden Salze des β-Thujamenthylamins dürfen keine freie Mineralsäure enthalten.

Digitized by Google

0,1980 g gaben 0,6264 CO_2 und 0,2319 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	86,87	86,88
H	13,13	13,11

Während nun die physikalischen Eigenschaften dieses *Thujamenthens* große Ähnlichkeit mit denen der Kohlenwasserstoffe aufweisen, die durch Wasserabspaltung aus *α*- und *β*-Thujamenthol gewonnen waren (s. oben), weicht das *chemische* Verhalten ganz ab.

Der Kohlenwasserstoff gibt nämlich leicht ein sehr schwer lösliches *Nitrosochlorid*, das aber sehr labil ist und in Lösung schon bei geringer Temperaturerhöhung unter Chlorwasserstoffabspaltung in ein *Oxim* übergeht. Daher läßt sich die Verbindung auch schlecht umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt wurde zu 108° bestimmt.

0,1794 g gaben 0,1185 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{18}NOCl$	Gef.
Cl	17,42	16,34

Schon als das Nitrosochlorid, um es auf seine Flüchtigkeit zu untersuchen, mit Wasserdampf behandelt wurde, erhielt man im Destillat *Oxim*. Besser ist es, zwecks Salzsäureabspaltung das Nitrosochlorid mit wasserfreiem Natriumacetat zu mischen, kurze Zeit an aufsteigendem Kühler zu erwärmen und dann mit Wasserdampf zu destillieren.

Das übergehende, leicht flüchtige *Oxim* zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 119° und die zu erwartende Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$:NOH.

0,1631 g gaben 0,4303 CO_2 und 0,1485 H_2O.
0,1757 g „ 13,14 ccm Stickgas.

	Ber. für $C_{10}H_{17}NO$	Gef.
C	71,79	71,95
H	10,25	10,19
N	8,38	8,56

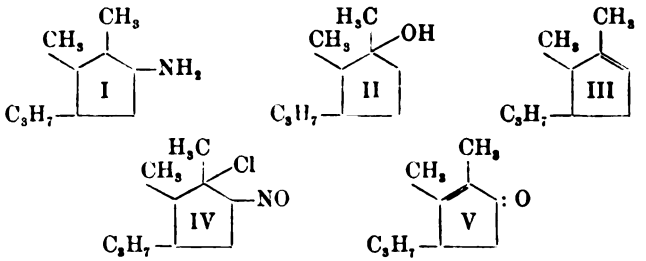
Die nach Schotten-Baumann dargestellte *Benzoyl*verbindung des Oxims schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 136°. Aus diesen Daten

Digitized by Google

mußte man den Schluß ziehen, daß man es in der Verbindung mit *Isothujonoxim* zu tun habe und diese Vermutung fand darin ihre volle Bestätigung, daß Oxim und Benzoylverbindung, mit den entsprechenden Derivaten des Isothujons gemischt, keine Depression erlitten.

Zur Vervollständigung des Identitätsbeweises wurde 1 g des Oxims, das aus Nitrosochlorid bereitet war, nach Skita reduziert und dabei β-Thujamenthonoxim erhalten.

Auf Grund der jetzt angenommenen Isothujonformel würden sich die mitgeteilten Beobachtungen vollständig erklären, wenn man dem tertiären Thujamenthol [aus β-Thujamethylamin (I)] die Formel II zuschreibt. Durch Wasserabspaltung daraus würde dann das Thujamenthen (III) zu erwarten sein, dessen Nitrosochlorid[1]) (IV) bei Salzsäureabspaltung in Isothujon (V) übergehen muß:



Der Übergang einer sekundären Base in einen tertiären Alkohol unter dem Einfluß von salpetriger Säure hätte ja nichts Befremdliches. Aber man sieht vor der Hand keinen Grund ein, warum es bisher nicht hat gelingen wollen aus α- oder aus β-Thujamenthol durch Wasserabspaltung auch direkt zu dem Nitrosochlorid bildenden Thujamenthen zu gelangen.

Ferner muß auffallen, daß — die angenommene Formel als richtig vorausgesetzt — das Hydroxyl des tertiären Alkohols zur Wasserbildung nicht den benachbart (am Methyl) stehenden Wasserstoff herausnimmt, sondern den in einer CH_2-Gruppe befindlichen.

[1]) Monomolekular geschrieben.

Digitized by Google

Ob die eben gegebene Interpretation die richtige ist, bedarf also noch der Prüfung. Das aber ist durch die angegebene Reaktionsfolge ganz sicher gestellt, *daß man β-Thujamenthon in Isothujon*, aus dem es gewonnen wurde, *zurückverwandeln kann* und daß man demnach für diese beiden Ketone unbedenklich dieselbe Kohlenstoffkonfiguration im Molekül annehmen darf.

Die umstehende Übersicht läßt mit voller Gewißheit erkennen, daß α- und β-Thujamenthon Ketone von verschiedenen Eigenschaften sind, daß also *je nach der angewandten Reduktionsmethode Isothujon in verschiedene Verbindungen übergeht.*

Ist die vorliegende Isomerie nun chemischer oder physikalischer Natur? Für das erstere spricht die Siedepunktsdifferenz, die zwischen den beiden freien Ketonen und den freien Aminen besteht, und der Umstand, daß es bisher nicht gelungen ist, eine Verbindung der α-Reihe in solche der β-Reihe (oder umgekehrt) zu verwandeln. Nachdem ich früher festgestellt hatte, daß α-Thujon z. B. durch Behandlung mit Alkali in β-Thujon übergehen kann und vice versa[1]), lag es nahe anzunehmen, daß bei den Thujamenthonen ähnliche Verhältnisse obwalteten. Es ist aber bisher eben nicht geglückt, eine derartige Umwandlung nachzuweisen. Von Bedeutung war es daher, zu ermitteln, ob das α- und das β-Keton sich gegenüber oxydierend wirkenden Agenzien gleich oder verschieden verhalten würden.

Was das seit lange bekannte α-Thujamenthon betrifft, so ist nachgewiesen, daß es bei der Oxydation eine *Ketosäure* $C_{10}H_{18}O_3$, die Thujamenthoketosäure, neben einem *Ketolacton* $C_{10}H_{16}O_3$ liefert, und daß die Ketosäure sich mit Hypobromit zu einer Bicarbonsäure $C_9H_{16}O_4$ vom Schmelzp. 137—138° abbauen läßt.[2])

---

[1]) Diese Annalen **336**, 252, 264, 265, 268 (1904).

[2]) Diese Annalen **323**, 357 ff. (1902).

Digitized by Google

Vergleichende Übersicht über die Verbindungen der α- und β-Thujamenthonreihe.

I.

	α-Thujamenthon	β-Thujamenthon
Siedep.	209—209,5°	215—216,5°
d	0,8915	0,8990
n_D	1,4474	1,4511
M (ber. 46,22)	46,19	46,13
Semicarbazon, Schmelzp.	185°	191—192°
Oxim, Schmelzp.	95° (97°)	130—131°
Benzoyloxim	135—136°	112°
Isoxim	116—117°	102°

II.

	α-Thujamenthol	β-Thujamenthol
Siedep.	212—214°	216,5—217,5°
d	0,8990	0,8975
n_D	1,4611	1,4583
M (ber. 47,55)	47,62	47,46

III.

	α-Thujamenthyl-amin	β-Thujamenthyl-amin
Siedepunkt	196—197°	206,5°
d		0,855
n_D		1,4571
M (ber. 49,53)		49,38
Chlorhydrat	187°	über 230°
Acetylverbindung	129—130°	117°
Benzoylverbindung	106—107°	112°
Harnstoff	205°	214—215°
Phenylharnstoff	sirupös	165°
Phenylsulfoharnstoff	111—112°	183°
Trimethylammoniumjodid	199—200°	230°
Gibt mit salpetriger Säure	Gemenge von Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ und α-Thujamenthol	tertiäres Thujamenthol

Digitized by Google

Die Versuche sind mit demselben Resultat jetzt wiederholt.[1])

Die *Thujamenthoketosäure* entsteht aus *α*-Thujamenthon sowohl, wenn man mit Chromsäure, als auch, wenn man bei 0° mit Permanganat oxydiert und durch Zusatz von etwas Alkali die Oxydation beschleunigt. Bei der weiteren Oxydation mit Hypobromit wurde auch wieder glatt die früher beschriebene Bicarbonsäure gewonnen, die in Form des Silbersalzes zur Analyse kam.

Diese Versuche sind nun jetzt auf das *β-Thujamenthon* übertragen. Bei der Gelegenheit hat sich die weiter oben schon mitgeteilte Tatsache ergeben, daß das rohe *β*-Thujamenthon, wie es durch direkte Reduktion von Isothujon nach Skita gewonnen wird, eine merkliche Menge *Tetrahydrocarvon* einschließt. Als Herr Dr. P. Fry eine größere Menge von solchem Thujamenthon mit Permanganat schüttelte, ergab sich, daß ein Teil des Präparats merklich schwerer angegriffen wurde. Destillierte man mit Hilfe von Wasserdampf diesen Anteil ab und behandelte ihn weiter vorsichtig mit Permanganat, so hinterblieb ein Keton, das beim Oximieren nicht das bei 130—131° schmelzende *β*-Thujamenthonoxim lieferte, sondern ein nach genügendem Umkrystallisieren glatt bei 105° schmelzendes.

Das aus dem bei 105° schmelzenden Oxim regenerierte und dann durch das Semicarbazon hindurch nochmals gereinigte gesättigte, nach Carvon riechende Keton zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 219—220°, $d_{20} = 0{,}9020$, $n_D = 1{,}4541$, $M = 46{,}22$.

Diese Eigenschaften stimmen mit den für *Tetrahydrocarvon* (Carvomenthon) ermittelten.

Ferner wurde das bei 105° schmelzende Oxim in alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert. Aus der

[1]) An diesen Versuchen hat sich mit großer Umsicht Dr. Fritz Bulle beteiligt, der leider am 27. November 1914 vor Lodz auf dem Felde der Ehre gefallen ist.

Digitized by Google

so erhaltenen Base wurden folgende Derivate dargestellt: *Acetyl*verbindung Schmelzp. 126—127°, *Benzoyl*verbindung Schmelzp. 136—137°, *Harnstoff* Schmelzp. 197—200°.

Daraus geht hervor, daß *i-Tetrahydrocarvylamin* vorlag und daß das Oxim vom Schmelzp. 105° *inaktives Tetrahydrocarvoxim* vorstellt, was außerdem noch durch die Schmelzpunktsprobe eines Gemisches von diesem Oxim mit Tetrahydrocarvoxim aus anderer Quelle bestätigt wurde.

Aus den Oxydationsprodukten des β-Thujamenthons mit Permanganat, die saurer Natur waren, ließ sich nur eine *Ketosäure* herausarbeiten, deren Semicarbazon bei 201° schmolz und die bei der Aboxydation mit Hypobromit eine zweibasische Säure $C_9H_{16}O_4$ vom Schmelzpunkt 137—138° lieferte, die sich als *völlig identisch mit der früher aus α-Thujamenthon erhaltenen erwies.* Die zunächst aus Benzol, dann aus Wasser umkrystallisierte Säure wurde, ebenso wie ihr Silbersalz, analysiert.

0,1279 g gaben 0,2690 CO_2 und 0,1000 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O_4$	Gef.
C	57,27	57,31
H	8,57	8,75

0,2733 g gaben 0,2700 CO_2, 0,0862 H_2O und 0,1463 Ag.
0,1540 g „ 0,0828 Ag.

	Ber. für $C_9H_{14}O_4Ag_2$	Gef.	
C	26,88	26,94	—
H	3,53	3,51	—
Ag	53,69	53,41	53,77

Neben der bei 137—138° schmelzenden Dicarbonsäure wurde noch eine gleich zusammengesetzte niedriger (99—100°) schmelzende aufgefunden. Es bedarf aber noch einer erneuten Untersuchung, ob diese Säure wirklich aus Thujamenthon oder nicht etwa, was wahrscheinlich ist, aus noch beigemengtem Carvomenthon stammt. Diese Aufgabe, ebenso wie die nähere Untersuchung der bei 137—138° schmelzenden Säure konnte aber leider unter den augenblicklichen Verhältnissen nicht durchgeführt werden.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXVIII.]

(Eingelaufen am 18. November 1914.)

Abwandlungsprodukte aus Methylheptanon und verwandten Verbindungen.

Vom gewöhnlichen Methylheptenon sind mehrere durch die Lage der Äthylenbindung voneinander verschiedene Isomere möglich.[1]) Diese Verbindungen kann man, die Stelle der Doppelbindung vom Carbonyl aus zählend, als α-, β-, γ-Methylheptenon unterscheiden:

α $(CH_3)_2CHCH_2CH{:}CHCOCH_3$,
β $(CH_3)_2CHCH{:}CHCH_2COCH_3$,
γ $(CH_3)_2C{:}CHCH_2CH_2COCH_3$,

dazu gesellt sich als möglich noch eine δ-Form:

δ $CH_3\underset{\underset{CH_2}{\vdots}}{C}CH_2CH_2CH_2COCH_3$.

Letztere allein ist noch unbekannt.

Das gewöhnliche Methylheptenon, das zuerst als Spaltungsprodukt der Cineolsäure[2]), dann des Citrals bekannt wurde, ist die γ-Form. Die β-Form ist von Thiemann und Krüger durch Kondensation von Valeraldehyd mit Acetylaceton und nachfolgende Spaltung dargestellt.[3]) Die α-Form haben zuerst Barbier und Bouveault[4]) durch Kondensation von Valeraldehyd mit Aceton erhalten.

[1]) Siehe auch diese Annalen **319**, 118 (1901).
[2]) Diese Annalen **258**, 324 (1890).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2121 (1895).
[4]) Compt. rend. **118**, 198 (1894); vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 559 (1900).

Digitized by Google

Alle vier Modifikationen müssen bei der Addition von Wasserstoff an der Äthylenbindung dasselbe gesättigte Methylheptanon (ein Methylhexylketon) liefern, das ich vor einiger Zeit[1]) durch Reduktion von β-Methylheptenon mit Palladiumwasserstoff bereitet habe. Um festzustellen, ob Unterschiede in der Leichtigkeit, mit der Wasserstoff addiert wird, bei den verschiedenen Ketonen bestehen, wurde auch α-Methylheptenon der Reduktion mit Palladiumwasserstoff unterworfen und dabei festgestellt, daß die in α,β-Stellung befindliche Äthylenbindung merklich leichter Wasserstoff aufnimmt als die in γ,δ-Stellung befindliche.

Wie nach bekannten Gesetzmäßigkeiten zu erwarten ist, läßt sich α-Methylheptenon $C_8H_{14}O$ auch in alkoholischer Lösung mit Natrium bis zum *gesättigten Methylheptanol* $C_8H_{17}OH$ reduzieren, während γ-Methylheptenon unter diesen Bedingungen als Endprodukt *Methylheptenol* $C_8H_{15}OH$ liefert. Die Reduktion des α-Methylheptenons habe ich übrigens schon 1902 in Gemeinschaft mit J. Huismann durchgeführt.[2])

Isomer mit den eben angeführten Ketonen $C_8H_{14}O$ ist das sogenannte Isomethylheptenon, das ich früher[3]) durch eigenartige Abwandlungen aus γ-Methylheptenon gewonnen habe. Dieser Verbindung kommt wahrscheinlich die Formel $(CH_3)_2CHCOCH_2CH{:}CHCH_3$ zu. Sie ist also ein Isopropylbutylenketon, worauf weiter unten noch eingegangen werden soll. Bei der Reduktion muß sie natürlich ein vom Methylheptanon verschiedenes Keton liefern.

Eine nähere Untersuchung der erwähnten Isomeren eröffnete die Möglichkeit festzustellen, inwieweit die *Geruchseigenschaften* isomerer Verbindungen einerseits durch die Stellung der Äthylenbindung, andererseits durch die Stellung des Sauerstoffs im Molekül beeinflußt werden.

[1]) Diese Annalen **381**, 86 (1911).

[2]) Dessen Inaug.-Diss. Göttingen **1903**, 44.

[3]) Diese Annalen **309**, 26 (1899); **319**, 104 (1901).

Digitized by Google

Die bekannten Methylheptenone und auch das Isopropylbutylenketon erinnern im Geruch an Amylacetat. Es war nun die Frage, ob Verbindungen mit *zehn* Kohlenstoffatomen, die man aus den verschiedenen Isomeren aufbauen kann, in ihren Geruchseigenschaften der Citral- und Citronellal-, bzw. der Geraniol- und Linaloolreihe ähneln würden. Versuchsreihen, die nach dieser Richtung geplant waren, konnten bis jetzt nur in geringem Umfang gefördert werden. Das hat aber schon festgestellt werden können, daß die vom Isopropylbutylenketon abgeleiteten Verbindungen ganz anders riechen wie analoge aus dem γ-Methylheptenon erhältliche. Während letztere angenehm riechen, besitzen erstere einen scharfen, ziemlich unangenehmen Geruch. Die Stellung des Sauerstoffs im Molekül macht sich in dieser Richtung also sehr bemerklich.

Reduktion von α-Methylheptenon zu Methylheptanon.

Wie oben schon angegeben, wurde die Reduktion des α-ungesättigten Ketons in alkoholischer Lösung mit Natrium schon 1902 durchgeführt und dabei *Methylheptanol* erhalten:

$$(CH_3)_2CHCH_2CH{:}CHCOCH_3 \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3.$$

Der Alkohol besitzt einen angenehmen, linaloolartigen Geruch. Der Siedepunkt wurde damals bei 171—172° bestimmt.

0,1781 g gaben 0,4804 CO_2 und 0,2217 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{17}OH$	Gef.
C	73,77	73,56
H	13,94	13,95

Bei der Oxydation des Alkohols entstand Methylheptanon, für dessen Semicarbazon der Schmelzp. 155° gefunden wurde.[1])

Neuerdings hat auf meine Veranlassung Herr P. Fry[2]) α-Methylheptenon nach Paal reduziert. Die

[1]) J. Huismann, Inaug.-Diss. Göttingen 1903, 47.

[2]) S. dessen Inauguraldissertat. Göttingen 1913, 26.

Digitized by Google

Wasserstoffaufnahme verlief sehr lebhaft und war bei Anwendung von 4 g Keton bei Zusatz einer sehr kleinen Menge Methylalkohol in einer halben Stunde beendet. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons aus dem so dargestellten Methylheptanon wurde ebenfalls bei 155° gefunden.

Die aus α- und γ-Methylheptenon bei der Reduktion nach Paal erhaltenen gesättigten Ketone waren, wie zu erwarten gewesen, identisch. Um die Eigenschaften des *Methylheptanols* genauer festzulegen, wurde nun Methylheptanon in feuchter ätherischer Lösung mit Natrium reduziert. Neben dem Alkohol entstand dabei ein *Pinakon*.

Das *Methylheptanol* zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 173,5°, $d_{20} = 0{,}8155$, $n_D = 1{,}4198$, M = 40,32 (ber. 40,45).

Das gleichzeitig entstandene *Pinakon* siedete unter 14 mm bei 170°, bei gewöhnlichem Druck gegen 300°, und erstarrte krystallinisch, war aber durch Krystallisation schlecht zu reinigen. Das bloß abgepreßte Präparat schmolz bei 43—44°.

0,2006 g gaben 0,5478 CO_2 und 0,2402 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{34}O_2$	Gef.
C	74,25	74,48
H	13,31	13,40

Tetrahydrolinalool aus Methylheptanon.

(Mitbearbeitet von *Paul Schulze* und *Heinrich Gröppel.*)

Methylheptanon wurde in bekannter Weise mit Magnesiumjodäthyl in Umsetzung gebracht.

Der entstehende tertiäre Alkohol

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2COH\begin{matrix}CH_3\\CH_2CH_3\end{matrix}$$

ist ein vierfach hydriertes Linalool und ähnelt diesem Alkohol auch im Geruch. Folgende Konstanten wurden ermittelt[1]):

[1]) Letzthin ist der Alkohol auch von Barbier hergestellt Zentralbl. **1914** II, 229). Von Konstanten werden von ihm angegeben: Kochp.$_{10}$ 86 — 88°, $d_4 = 0{,}851$.

Digitized by Google

Siedep. 195,5—197°, $d_{20} = 0{,}8280$, $n_D = 1{,}4335$.

	Ber. für $C_{10}H_{21}OH$	Gef.
M	49,65	49,64

0,1462 g gaben 0,4074 CO_2 und 0,1832 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{22}O$	Gef.
C	75,95	76,00
H	13,92	14,02

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ aus Tetrahydrolinalool.

Der Alkohol $C_{10}H_{21}OH$ wurde mit der dreifachen Menge Chlorzink eine halbe Stunde auf 170° erwärmt, das entstandene Produkt dann mit Wasserdampf abgetrieben und durch mehrfache Destillation über metallischem Natrium gereinigt.

Die Konstanten von Material aus verschiedenen Darstellungen wiesen folgende Werte auf[1]):

Siedep. 162—163°, $d_{20} = 0{,}7490$, $n_D = 1{,}4273$.
„ 162—163°, $d_{21} = 0{,}7475$, $n_D = 1{,}4269$.

	Ber. für $C_{10}H_{20}$	Gef.	
M	47,74	48,02	48,08

I. 0,1292 g gaben 0,4041 CO_2 und 0,1607 H_2O.
II. 0,1799 g „ 0,5614 CO_2 „ 0,2295 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}$	Gef. I	Gef. II
C	85,71	85,30	85,11
H	14,32	13,92	14,27

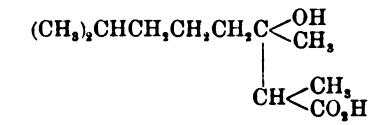
Der Kohlenwasserstoff riecht petrolartig. Mit Nitrosylchlorid liefert er kein festes Additionsprodukt, wohl aber wurde leicht ein krystallinisches *Nitrosat* daraus erhalten. Durch Umsetzung des Nitrosats mit Piperidin wurde ein *Nitrolpiperidid* dargestellt, das zwar krystallinisch ist, sich aber schwer reinigen läßt und lange eine klebrige Beschaffenheit behält, wie sie bekanntlich vielen frisch dargestellten Nitrolpiperididen eigen ist.

Für den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ kommen 3 Formeln in Betracht, nämlich:

[1]) Barbier hat (Zentralbl. 1914 II, 229) den Kohlenwasserstoff auch dargestellt, gibt aber nichts an als den Siedep. 162°.

Digitized by Google

I. $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2C{:}CHCH_3$,
$\quad\quad\quad



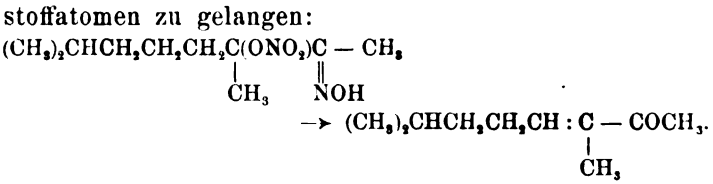
in bekannter Weise unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd zerlegt wird.

Für den auf diesem Wege von Hrn. Moore im hiesigen Institut dargestellten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ ermittelte ich folgende Konstanten:

Siedep. 163°, $d_{25} = 0{,}7470$, $n_D = 1{,}4252$, $M = 47{,}94$.

Auch der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff gab leicht ein *Nitrosat* und lieferte bei der Oxydation mit Permanganat reichlich Methylheptanon, so daß über seinen Bau kein Zweifel besteht.

Man konnte nun hoffen, von dem Nitrosat des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{20}$ aus durch die bekannten Reaktionsfolgen hindurch zu dem ungesättigten Keton mit 10 Kohlenstoffatomen zu gelangen:



Der Verlauf der Umsetzungen gestaltete sich aber nicht so glatt und einheitlich wie in analogen Fällen. Beim Erwärmen des Nitrosats mit trocknem Natriumacetat in Eisessiglösung trat eine energische Reaktion ein, das Reaktionsprodukt war aber nicht einheitlich. Es fand sich infolge Zerlegung des zu erwartenden Oxims mit Säure u. a. etwas Methylheptanon (Semicarbazon Schmelzp. 153—154°) darin vor. Entsprechend der Citralspaltung war das Nitrosat also zum Teil zu Methylheptanon und Aldoxim hydrolysiert.

Auch bei der Zerlegung des Nitrosats mit Natriummethylat gelang es noch nicht, einheitliche Produkte zu erhalten. Besser scheint die Anwendung von Chinolin zum Ziel zu führen. Leider mußten aber die Versuche zurzeit abgebrochen werden.

Digitized by Google

Über das Verhalten des Methylheptanons gegen Brom und Alkali.

Heptylsäure $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CO_2H$.

Bei der Behandlung mit frischem und richtig bereitetem Hypobromit läßt sich Methylheptanon in normaler Weise zu einer *Heptylsäure* abbauen:

$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2COCH_3 \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CO_2H$.

Die aus der alkalischen Reaktionslauge nach Entfernung des entstandenen Bromoforms unter Zusatz von etwas schwefliger Säure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzte organische Säure ist gewöhnlich etwas bromhaltig. Um das Brom zu entfernen, wurde die rohe Säure etwa $^3/_4$ Stunde mit Zink und Schwefelsäure gekocht und dann mit Wasserdampf übergetrieben.

Die so gewonnene Säure zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 215—217°, $d_{19} = 0{,}9155$, $n_D = 1{,}4209$.

	Ber. für $C_7H_{14}O_2$	Gef.
M	36,03	36,00

Analyse des Silbersalzes.

	Ber. für $C_7H_{13}O_2Ag$	Gef.
Ag	45,53	45,66

Analyse des durch das Chlorid hindurch bereiteten, bei 102—103° schmelzenden *Amids.*

0,1522 g gaben 0,3643 CO_2 und 0,1610 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{13}CONH_2$	Gef.
C	65,12	65,28
H	11,62	11,83

Der Schmelzpunkt des auf entsprechende Weise erhaltenen *Anilids* wurde bei 75° gefunden.

Die eben beschriebene Säure ist auf anderem Wege schon von verschiedenen Forschern gewonnen.

Etwas genauere Angaben über die Eigenschaften machten zuerst C. Paal und Th. Hoffmann[1]), die die Säure aus Isoamylmalonsäure durch Destillatin herstellten. Sie bestimmten den Siedepunkt zu 208—210° (unkorr.) und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1498 (1890).

Digitized by Google

$d_{19} = 0{,}9122$. Nef[1]) gewann dieselbe Säure bei der Wechselwirkung von Äthylacetanilid mit Natrium-iso-amylat und fand den Siedepunkt zu 212° (unkorr.) und $d_{24} = 0{,}912$. Fournier[2]) stellte sie durch Oxydation des zugehörigen, auf synthetischem Wege gewonnenen Alkohols her und gibt an: Siedep. 212—214°, *Amid* Schmelzp. 103°, *Anilid* Schmelzp. 75°.

Diese Angaben stimmen also gut mit den oben mitgeteilten Werten.

Einwirkung von Brom auf Methylheptanon.

Die ersten mit Methylheptanon vorgenommenen Bromierungsversuche sollten darüber aufklären, ob das Brom in die dem Carbonyl benachbarte Methylen- oder in die Methylgruppe eintritt. In ersterem Falle würde man durch Bromwasserstoffentziehung zum α-Methylheptenon, bzw. gebromten Methylheptenon kommen können, im zweiten Fall konnte man erwarten, daß bei genügender Bromierung und nachfolgender Behandlung mit Alkali ein Abbau zu der eben beschriebenen Säure mit 7 Kohlenstoffatomen sich vollziehen würde.

Keine der beiden Voraussetzungen fand aber durch das Experiment eine Stütze. Vielmehr ergab sich die im ersten Augenblick völlig überraschende Tatsache, daß bei Einwirkung mehrerer Moleküle Brom auf Methylheptanon und darauffolgender Behandlung mit alkoholischem Alkali sich u. a. *eine ungesättigte Säure mit acht Kohlenstoffatomen* bildet, daß dabei also kein Kohlenstoffabbau erfolgt. Eine Erklärung für dies Verhalten wurde anfangs darin gesucht, daß sich unter innerer Kondensation Ringschluß und gleichzeitig Oxydation von CH_3 zu CO_2H vollziehen möchte, aber diese Interpretation erwies sich alsbald als unzulässig, weil die erhaltene Säure den Charakter einer *ungesättigten, acyclischen* Fettsäure aufwies. Der Übergang des Ketons mit 8 Kohlenstoffatomen *in eine Säure mit*

[1]) Diese Annalen **318**, 146 (1901).

[2]) Bull. Soc. chim. **1909**, I. 925.

Digitized by Google

gleichem Kohlenstoffgehalt mußte sich also in komplizierterer Weise abspielen und um Aufklärung über den Verlauf der Reaktion zu schaffen, mußte eine systematische Untersuchung über das Verhalten der Bromsubstitutionsprodukte des Methylheptanons in Angriff genommen werden, die infolge der herrschenden Verhältnisse zwar noch nicht abgeschlossen ist, aber die doch schon so weit gefördert wurde, daß eine ausreichende Erklärung für die erwähnten beobachteten Erscheinungen bereits gegeben werden kann.

Monobrommethylheptanon,

$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2COCH_2Br$.

1 Mol. Methylheptanon wird in trocknem Äther gelöst und unter Eiskühlung 1 Mol. Brom tropfenweise eingetragen. Die Reaktion beginnt nur langsam, schreitet aber schnell fort, wenn die erste Menge Brom verbraucht ist. Nach Verschwinden allen Broms wird die ätherische Lösung mit Soda gewaschen, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es geht erst etwas unangegriffenes Keton über, dann zwischen 94—97° unter 14 mm die Hauptfraktion, danach höher bromierte Anteile.

Die Hauptfraktion besteht aus einer farblosen zu Tränen reizenden Flüssigkeit.

0,134 g gaben 0,1236 AgBr.

	Ber. für $C_8H_{15}BrO$	Gef.
Br	38,67	39,02

Umsetzung des Monobromids mit Alkali.

Ketol $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2COCH_2OH$

(*Heptonylcarbinol*).

1 Mol. des Monobromids wurde mit einer Auflösung von 1 Atom Natrium in Methylalkohol in Umsetzung gebracht. Die Einwirkung verläuft lebhaft unter Abscheidung von Bromnatrium und wurde durch viertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich aus dem Reaktions-

Digitized by Google

produkt ein bräunlich gefärbtes Öl ab, das abgehoben und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde.

Man erhält so ein gelbes Öl, das leicht mit Semicarbazid reagiert.

Das aus Methylalkohol umkrystallisierte und darin ziemlich leicht lösliche *Semicarbazon* schmolz bei 170°.

0,2084 g gaben 0,4078 CO_2 und 0,1767 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{19}O_2N_3$	Gef.
C	53,68	53,37
H	9,52	9,48

Diese Resultate deuteten darauf hin, daß ein *hydroxyliertes Methylheptanon* vorlag, daß Brom im angewandten gebromten Keton unter den eingeschlagenen Bedingungen also gegen OH ausgetauscht war.

Unter diesen Umständen schien es aussichtsvoll, zu glatterer Umsetzung zu gelangen, wenn das Monobrommethylheptanon einfach einer Behandlung mit wäßrigem Kali unterworfen wurde. Diese Voraussicht hat sich auch bestätigt.

Wird das gebromte Keton mit etwas überschüssiger ($1^1/_2$ Mol.) 2 prozentiger wäßriger Kalilauge 5—6 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, so ist der größte Teil des Bromids umgesetzt. Wasserdampf führt aus dem Reaktionsprodukt ein Öl über, das ein mit dem erst erwähnten identisches *Semicarbazon* (Schmelzp. 171°) gibt.

0,1640 g gaben 0,3217 CO_2 und 0,1408 H_2O, entsprechend 53,50 C und 9,61 H.

Die aus dem Semicarbazon in Freiheit gesetzte Verbindung stellt ein gelblich gefärbtes Öl von folgenden Eigenschaften vor:

Siedepunkt unter 12 mm 90°, $d_{20} = 0,9160$, $n_D = 1,43196$.

	Ber. für $C_8H_{15}O.OH$	Gef.
M	40,63	40,77

0,1479 g gaben 0,3611 CO_2 und 0,1450 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O_2$	Gef.
C	66,61	66,58
H	11,21	11,00

Digitized by Google

Aus der Verbindung entsteht bei der Umsetzung mit Hydroxylamin leicht ein bei 89° schmelzendes *Oxim*, $C_8H_{15}(NOH)OH$.

0,1687 g gaben 0,3730 CO_2 und 0,1654 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{17}NO_2$	Gef.
C	60,32	60,30
H	10,77	10,96

Ferner erhält man beim Schütteln mit *Natriumbisulfit* ein festes Additionsprodukt.

Aus allen angegebenen Daten ist ersichtlich, daß ein *Ketol* vorliegt. Bestätigt wird das weiter durch das Verhalten der Verbindung gegen Phenylhydrazin, mit dem sie sich glatt zu einem *Osazon* umsetzt. 1,5 g des Oxyketons wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und 3,5 g Phenylhydrazin (3 Mol.) hinzugefügt. Bei kurzem Erwärmen erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Nach dem Umkrystallisieren erhielt man gelbbraun gefärbte Blättchen vom Schmelzp. 117°.

0,1840 g gaben 0,5035 CO_2 und 0,1314 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{26}N_4$	Gef.
C	74,66	74,63
H	7,95	7,99

Nach diesen Feststellungen blieb nur noch zu entscheiden, wo das Bromatom in das Methylheptanon eingetreten ist, denn es liegen, wie schon oben erwähnt wurde, zwei Möglichkeiten vor, und je nach dem kann dem Oxymethylheptanon die Formel I oder II zukommen.

I. $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(OH)COCH_3$.

II. $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2COCH_2OH$.

Die bisher vorliegenden Beobachtungen sprechen alle dafür, daß Formel II anzunehmen ist. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure gelang es nicht, aus dem Ketol ein Diketon zu erhalten. Silberlösungen werden unter Bildung eines Silberspiegels reduziert, ebenso wirkt das Ketol auf Fehlingsche Lösung reduzierend. Beim Erwärmen mit Alkali tritt weitgehende Verharzung ein, ebenso beim Erwärmen mit Chlorzink.

Digitized by Google

Bei der Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung auf das Ketol entstand kein Glykol, sondern ein angenehm riechender, mit Wasserdampf flüchtiger Alkohol.

Nach aller Analogie[1]) läßt sich nun erwarten, daß bei der Behandlung des Heptenylcarbinols von Formel II mit alkalischen Kupferoxydsalzlösungen durch einen Aldehyd hindurch eine Oxysäure mit 8 Kohlenstoffatomen sich bilden wird:

$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2COCH_2OH \longrightarrow (CH_3)_2CH(CH_2)_4COCOH +$
$H_2O \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH(OH)COOH,$

die unter Wasserabspaltung auch eine ungesättigte Säure mit 8 Kohlenstoffatomen wird liefern können, und so fände die oben erwähnte *Bildung einer ungesättigten Säure mit 8 Kohlenstoffatomen bei Einwirkung von Brom und Alkali auf Methylheptanon*, $C_8H_{14}O$, ihre durchsichtige Erklärung: die Reaktion führt eben durch die Bildung eines Ketols von Formel II hindurch.

Die Untersuchung der durch Behandlung unseres Ketols mit Fehlingscher Lösung entstehenden Säure konnte leider zurzeit nicht beendet werden. Inzwischen waren aber die Versuche etwas gefördert, die darüber Aufschluß geben sollten, wie sich die höher bromierten Verbindungen, die man aus Methylheptanon erhalten kann, gegen Alkali verhalten.

Dibrommethylheptanon,
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2COCHBr_2$.

Läßt man unter den oben für Gewinnung eines Monobromids angegebenen Bedingungen 2 Mol. Brom auf Methylheptanon einwirken, so erhält man nach Rektifikation des erhaltenen Produkts im Vakuum ein Dibromid von folgenden Eigenschaften:

Siedep.$_{12}$ = 130—132°, Siedep.$_{18}$ = 139—141°.

0,1513 g gaben 0,2004 AgBr = 56,37 Proz.

Ber. für $C_8H_{14}Br_2O$ = 55,94.

[1]) Als Beispiel sei der Übergang von Propionylcarbinol $CH_3CH_2COCH_2OH$ in α-Oxybuttersäure $CH_3CH_2CH(OH)CO_2H$ durch Fehlingsche Lösung herangezogen (Zentralbl. 1905, II, 116).

Digitized by Google

Wurde dies Bromid mit überschüssigem wäßrigem Kali geschüttelt, so wurde das Bromid zu großem Teil in Lösung geführt und es verschwand der ihm anhaftende stechende Geruch. Es wurde dann die alkalische Lösung von etwas ausgeschiedener harziger Substanz abfiltriert, etwas eingeengt und die in der alkalischen Lösung befindliche Säure durch Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure (1:2) und etwas schwefliger Säure in Freiheit gesetzt.

Die ausgeschiedene *Säure* wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, ausgeäthert, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert.

Die Hauptmenge ging unter 12 mm bei 122—123° über und zeigte folgende Eigenschaften:

$d_{20} = 0{,}938$, $n_D = 1{,}4511$.

	Ber. für $C_8H_{14}O_2$	Gef.
M	40,24	40,77

Die Säure ist also ungesättigt, was auch durch ihr Verhalten gegen Permanganat bestätigt wurde.

Die Analyse der freien Säure sowie des Silbersalzes führten zu folgenden Werten:

0,1481 g gaben 0,3670 CO_2 und 0,1319 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O_2$	Gef.
C	67,56	67,58
H	9,94	9,96

0,2194 g gaben 0,0953 Ag.
0,1180 g „ 0,1664 CO_2 und 0,0558 H_2O und 0,0517 Ag.

	Ber. für $C_8H_{13}O_2Ag$		Gef.
C	38,56	—	38,46
H	5,26	—	5,29
Ag	43,34	43,44	43,81

Das (noch nicht analysierte) *Amid* der Säure schmolz bei 153°.

Wie diese Säure mit 8 Kohlenstoffatomen aus dem Methylheptanon zustande kommt, ist nach dem im vorigen Abschnitt Gesagten verständlich. Wahrscheinlich darf man ihr die Formel $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH{:}CHCO_2H$ zuschreiben. Eine nähere Untersuchung steht noch aus. Etwas anders wie bei Anwendung von wäßrigem Alkali

Digitized by Google

verläuft die Umsetzung des Dibrommethylheptanons mit einer Auflösung von Natrium in Methylalkohol. Man erhält bei der Umsetzung neben einer ungesättigten Säure, die wohl mit der eben beschriebenen identisch sein dürfte, auch *neutrale* Produkte von önantholähnlichem Geruch. Es liegen Gemenge vor, vermutlich aus Ketoaldehyd und Acetal, deren nähere Untersuchung unterbrochen werden mußte.

Über Isopropylbutylenketon.

(Isomethylheptenon.)

(Mitbearbeitet von *Paul Fry.*)

Der Weg, auf dem man zu dieser Verbindung gelangt, ist entsprechend früheren Angaben[1]) folgender: γ-Methylheptenon wird durch sein Oxim hindurch in γ-Methylheptenylamin übergeführt, an diese Verbindung Brom angelagert und dann Bromwasserstoff abgespalten, man gelangt dabei zu einer *sekundären* Base, die bei Einwirkung von salpetriger Säure ein Keton $C_8H_{14}O$ liefert, das mit Methylheptenon isomer ist. Für den Vorgang wurde folgender Verlauf angenommen:

$(CH_3)_2C{:}CHCH_2CH_2CH(NH_2)CH_3 \longrightarrow$

γ-Methylheptenylamin

$(CH_3)_2CBrCHBrCH_2CH_2CH(NH_2)CH_3 \longrightarrow$

$(CH_3)_2C{:}C.CH_2CH_2$ [2]) $\longrightarrow$ $(CH_3)_2C{:}C{-}CH_2CH_2CH(CH_2)OH \longrightarrow$

$NH{-}CH(CH_3)$ $\qquad$ NH_2

$(CH_3)_2C{:}C{-}CH_2CH_2CH(CH_3)OH \longrightarrow (CH_3)_2CHCOCH_2CH{:}CHCH_3$

OH $\qquad$ Isomethylheptenon

[1]) Diese Annalen **309**, 25 ff. (1899); **319**, 112 ff. (1901).

[2]) Für die sekundäre Ringbase kommt auch die Formel

$(CH_3)_2C.CH{=}{=}CH$

$NH.CH(CH_3).CH_2$

in Betracht (bezüglich deren sich diese Annalen **309**, 29 (1899) und **319**, 119 (1901) ein leicht erkennbarer Druckfehler eingeschlichen hat). Mit Hilfe dieser Formel lassen sich aber die beobachteten Erscheinungen weniger gut erklären.

Digitized by Google

Das bisher als Isomethylheptenon bezeichnete Keton darf man danach als *Isopropylbutylenketon* bezeichnen. Um diese Formel womöglich durch Abbaureaktionen weiter zu stützen, wurde das durch wiederholte Dampfdestillation unter Sodazusatz gereinigte Keton sowohl nach dem Verfahren von Paal als auch nach dem von Skita reduziert. In beiden Fällen verlief die Wasserstoffaufnahme schnell. Das von allen ungesättigten Anteilen durch Schütteln mit Permanganat ganz befreite Keton wurde nochmals mit Wasserdampf destilliert, wobei zu beachten ist, daß es sich merklich in Wasser löst, die wäßrigen Destillate daher auszuäthern sind.

Isopropyl-n-butylketon,

$(CH_3)_2CHCOCH_2CH_2CH_2CH_3$.

Das erhaltene reine Keton zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 158—159°, $d_{20} = 0{,}816$, $n_D = 1{,}4113$.

	Ber. für $C_8H_{16}O$	Gef.
M	39,11	38,97

0,1433 g gaben 0,3950 CO_2 und 0,1656 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O$	Gef.
C	74,91	75,18
H	12,61	12,92

Das *Semicarbazon* des gesättigten Ketons fällt zunächst ölig aus, wird aber bald krystallinisch und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 110—111°.

0,1882 g gaben 0,4026 CO_2 und 0,1720 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{19}N_3O$	Gef.
C	58,37	58,34
H	10,27	10,23

Das *Oxim* ist flüssig. Siedepunkt unter 22 mm 135 bis 137°. Die bei der Reduktion des Oxims entstehende primäre *Base* $C_8H_{17}NH_2$ siedet bei 158—159°, das in Äther lösliche *Chlorhydrat* schmilzt bei 74—75°, der *Harnstoff* bei 136—137°.

Digitized by Google

0,1903 g gaben 0,4395 CO_2 und 0,1994 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{17}NHCONH_2$	Gef.
C	62,73	62,99
H	11,71	11,72

Isopropyl-n-butylcarbinol,

$(CH_3)_2CHCH(OH)CH_2CH_2CH_2CH_3$.

Die Verbindung entsteht bei der Reduktion des Ketons in feuchter ätherischer Lösung neben einem Pinakon. Für den Alkohol wurden folgende Konstanten festgestellt:

Siedep. 167—168°, $d_{21} = 0{,}820$, $n_D = 1{,}4249$.

	Ber. für $C_8H_{17}OH$	Gef.
M	40,45	40,53

0,1914 g gaben 0,5170 CO_2 und 0,2372 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{18}O$	Gef.
C	73,77	73,67
H	13,97	13,87

Für das *Pinakon* ergab sich der Siedep. 170—175° unter 14 mm. Die Verbindung ist krystallinisch, aber schlecht umzukrystallisieren. Schmelzpunkt der abgepreßten Verbindung 46—47°.

0,1870 g gaben 0,5091 CO_2 und 0,2219 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{34}O_2$	Gef.
C	74,34	74,25
H	13,27	13,31

Bei den Versuchen, das Keton $C_8H_{14}O$ durch Oxydation mit Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure aufzuspalten und so die Konstitution sicherzustellen, wurden bisher noch keine eindeutigen Resultate erzielt, da Säuregemische auftreten. In diesen wurde aber mit Sicherheit das Vorhandensein von Essigsäure und Valeriansäure nachgewiesen, deren Bildung sich aus einer Verbindung von der angenommenen Formel erwarten läßt. Ein einwandfreier Konstitutionsbeweis wird sich aber erst auf dem Wege der Synthese führen lassen.

Digitized by Google

Aufbau kohlenstoffreicherer Verbindungen aus dem Isopropyl-butylenketon und -butylketon.

(Mitbearbeitet von *Heinrich Gröppel.*)

Die Umsetzungen sowohl des ungesättigten wie des gesättigten Ketons mit Grignardreagens verlaufen weniger glatt als bei Anwendung von γ-Methylheptenon und von Methylheptanon. Auch bei vorsichtigem Arbeiten traten neben den zu erwartenden tertiären Alkoholen auch immer Kohlenwasserstoffe auf. Für die ungesättigten Verbindungen bleibt es außerdem zweifelhaft, an welcher Stelle die Äthylenbindung anzunehmen ist, die sich während der Reaktion verschieben kann. Die angenommenen Formeln können daher nur mit Vorbehalt gegeben werden.

Der *Geruch* der dargestellten tertiären Alkohole ist unangenehm und weicht ganz von dem der aus den isomeren Ketonen erhaltenen Verbindungen ab.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt:

Methylisopropylbutylencarbinol,

$$(CH_3)_2CHC(OH)CH_2CH{:}CHCH_3$$
$$\quad\quad\quad

ist, konnte kein festes Nitrosochlorid oder Nitrosat erhalten werden. Es wurde nun versucht, ihn durch Behandlung mit Schwefelsäure [entsprechend dem Übergang von Geraniolen in Cyclogeraniolen[1])] zu isomerisieren. Tatsächlich wurde dabei eine Verbindung erhalten, die ein bei 122,5° schmelzendes *Nitrosat* lieferte.

Wegen der geringen Menge des bisher zu Gebote stehenden Materials konnte eine nähere Untersuchung dieses Produkts noch nicht ausgeführt werden.

Äthylisopropylbutylencarbinol,

$$(CH_3)_2CHC(OH)CH_2CH{:}CHCH_3$$
$$\quad\quad\quad

	Ber. für $C_{10}H_{22}O$	Gef.
C	75,95	75,78
H	13,92	14,24

Durch Erwärmen des gesättigten Alkohols mit der dreifachen Menge Chlorzink auf 150—170° während 20 Minuten wurde Wasser abgespalten. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff war wegen auftretender Polymerisationsprodukte nicht befriedigend.

Der durch Destillation über Natrium gereinigte Kohlenwasserstoff hatte folgende Eigenschaften:

Siedep. 155—157°, $d_{20} = 0{,}7570$, $n_D = 1{,}4302$.

	Ber. für $C_{10}H_{20}$	Gef.
M	47,74	47,79

0,1110 g gaben 0,3486 CO_2 und 0,1442 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}$	Gef.
C	85,70	85,65
H	14,30	14,53

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXIX.]

(Eingelaufen am 18. November 1914.)

Über die Abwandlung von Trimethyläthylen in Trimethylcyclopentenon.

Mitbearbeitet von *Johannes Rechenberg* und *Fritz Riesener.*)

Gelegentlich einer ausführlichen Untersuchung des *Amylennitrosats* $(CH_3)_2C(ONO_2)C(NOH)CH_3$ (aus Trimethyläthylen), die zur Feststellung der Konstitution dieser

Digitized by Google

Verbindung führte[1]), wurde auch schon das Umsetzungsprodukt von Acetessigester mit diesem Nitrosat dargestellt, dem die Formel eines *Amylennitrolacetessigesters*

$$(CH_3)_2C{-}C(NOH)CH_3$$
$$\Big|$$
$$C{<}\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

zugeschrieben werden muß.[2])

Es war nun zu untersuchen, wie sich dies Acetessigesterderivat gegen Alkali verhalten würde. Tritt dabei Hydrolyse wesentlich im Sinne der Keton- oder der Säurespaltuug ein? Im ersteren Fall mußte man zu dem Monoxim eines *1,4-Diketons* (I), im letzteren zum Oxim einer *Ketosäure* (II) gelangen.

I

$$\begin{matrix}CH_3)_2C{-}C(NOH)CH_3\\|\\CH{<}\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2C{-}C(NOH)CH_3\\|\\CH_2COCH_3\end{matrix} + CO_2 + C_2H_5OH$$

II

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C{-}C(NOH)CH_3\\|\\CH{<}\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2C{-}C(NOH)CH_3\\|\\CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix} + CH_3CO_2H.$$

Versuche in dieser Richtung habe ich bereits 1902 in Gemeinschaft mit Johannes Rechenberg unternommen[3]), und zwar mit dem Resultat, daß keine der beiden zu erwartenden Verbindungen erhalten wurde, sondern ein ungesättigtes Keton von der Formel $C_8H_{12}O$, das als *Trimethylcyclopentenon* angesprochen werden mußte.

Das Zustandekommen dieser Verbindung wurde dahin gedeutet, daß die Acetessigesterverbindung zwar die Ketonspaltung erleidet, daß das entstehende Monoxim (s. Gleichung I) sich aber gleichzeitig zum zugehörigen Diketon hydrolysiert, das dann seinerseits Selbstkondensation erleidet. Dabei sind, wie aus den nachstehenden Formeln ersichtlich ist, zwei Möglichkeiten gegeben. Es

[1]) Diese Annalen **241**, 288 (1887).

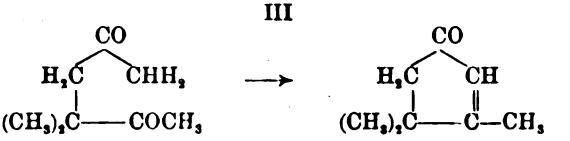
[2]) Diese Annalen **241**, 307 (1887).

[3]) S. dessen Inaug.-Dissertation, Göttingen 1902, S. 30ff.

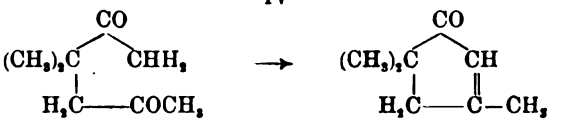
Digitized by Google

kann entweder (nach III) *Δ^5-1,2,2-Trimethylcyclopentenon-4* entstehen, oder (nach IV) *Δ^5-1,3,3-Trimethylcyclopentenon-4*:

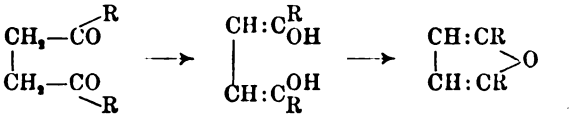
III



IV



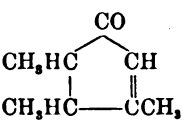
Eine derartige Selbstkondensation eines 1,4-Diketons zu einem *Cyclopentenon* war zur Zeit als jene Versuche ausgeführt wurden, nun noch nie beobachtet worden. Die 1,4-Diketone neigen bei der Kondensation vielmehr zur Bildung von *Furan*ringen, wobei intermediär Übergang der Keto- in die Enolform anzunehmen ist:



Ein solcher Reaktionsverlauf ist indes bei dem 2fach substituierten 1,4-Diketon $C(CH_3)_2COCH_3$ nicht möglich.
CH_2COCH_3

1906 haben dann Borsche und Fels gezeigt, daß z. B. Phenacylaceton und Acetonylbenzoylessigester sich zu Phenylcyclopentenon kondensieren lassen[1]), und jüngst hat Willstätter[2]) aus alkyliertem Diacetbuttersäureester und Diacetbernsteinsäureester gleichfalls Cyclopentenone erhalten.

Das von Willstätter gewonnene *Δ^5-1,2,3-Trimethylcyclopentenon-4*



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1922 (1906).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 294 309, (1914).

Digitized by Google

ist isomer mit dem aus Amylennitrolacetessigester gewinnbaren trimethylierten pentacyclischen Keton.

Amylennitrolacetessigsäureäthylester.

Bei wiederholten Darstellungen des Präparats wurden folgende Erfahrungen gesammelt.

Das zu verwendende Amylennitrosat darf nicht in rohem Zustand und frisch dargestellt benutzt werden, sondern man hat ein aus Aceton umkrystallisiertes Präparat zu verwenden, das einige Tage unbedeckt an der Luft gestanden hat. Die Umsetzung wurde in folgenden Verhältnissen ausgeführt.

Zu der erkalteten Lösung von 1,2 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol werden 6,5 g Acetessigester gegeben und dann 8 g Nitrosat. Um die Reaktion einzuleiten, wird auf dem Wasserbad erwärmt und die Masse, sobald Aufschäumen beginnt, in einer Kältemischung abgekühlt, da sonst leicht harzige Produkte entstehen. die sich rot färben (s. unten).

Nachdem sich das Reaktionsprodukt gut abgekühlt hat, filtriert man vom ausgeschiedenen Natriumnitrat ab und breitet die Flüssigkeit in flache Schalen aus. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich die gewünschte Verbindung als Krystallbrei aus. Sie ist sehr löslich in Wasser und unlöslich in Äther. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol liegt der Schmelzpunkt bei 121°. Die Zusammensetzung wurde nochmals durch eine Analyse kontrolliert.

0,1213 g gaben 0,2555 CO_2 und 0,0932 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{19}NO_4$	Gef.
C	57,6	57,4
H	8,3	8,6

Amylennitrolacetessigsäuremethylester.

Die Umsetzung von Amylennitrosat mit Acetessigsäuremethylester verläuft entsprechend wie bei Anwendung des Äthylesters. Das entstehende Reaktionsprodukt ist leichter zu reinigen, da sich die anhaftenden

Digitized by Google

Fremdsubstanzen durch Äther noch leichter fortwaschen lassen.

Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man die neue Verbindung in Form bei 145—146° schmelzender Krystalle. Sie ist sehr löslich in Wasser, weniger in kaltem Alkohol und in Benzol, unlöslich in Äther.

0,1568 g gaben 0,2321 CO_2 und 0,1176 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{17}NO_4$	Gef.
C	55,75	56,12
H	7,97	8,22

Spaltung des Amylennitrolessigesters mit Alkali.

Es wurde folgendermaßen verfahren, wobei es gleich ist, ob man vom Äthyl- oder Methylester ausgeht.

10 g Ester wurden mit 100 ccm 50 prozentiger Kalilauge in einem Kupfergefäß 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht und die entstandenen flüchtigen Produkte dann mit Wasserdampf abgeblasen. Es geht ein gelb gefärbtes Öl über. Dies wird ausgeäthert und nach Entfernung des Äthers mit einer konz. Lösung von Semicarbazidacetat versetzt. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein *Semicarbazon* aus, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form farbloser Blättchen erhalten wird, die sich bei längerem Stehen an der Luft goldgelb färben. Den Schmelzpunkt findet man, je nach der Art des Erhitzens, bei 199—200° oder höher bis 210°.

I. 0,2033 g gaben 0,4433 CO_2 und 0,1567 H_2O.
II. 0,1582 g „ 0,3447 CO_2 „ 0,1187 H_2O.
III. 0,1205 g „ 0,2615 CO_2 „ 0,0913 H_2O.
IV. 0,1366 g „ 28,6 ccm Stickgas bei 17° u. 735 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{15}N_3O$	Gef. I	II	III	IV
C	59,4	59,46	59,41	59,2	—
H	8,3	8,55	8,34	8,5	—
N	23,2	—	—	—	23,47

Das aus dem Semicarbazon regenerierte freie *Keton* $C_8H_{12}O$ hat einen pfefferminzähnlichen Geruch und ist

Digitized by Google

in Wasser ziemlich löslich. Da es als ungesättigtes Keton auch ziemlich veränderlich ist, wurde es, um seine Natur als cyclische Verbindung beweisen zu können, mit freiem Wasserstoff nach der Methode von Skita reduziert, wobei es zweckmäßig ist, unmittelbar das aus der alkalischen Flüssigkeit nach obigem Verfahren herausdestillierte Rohketon zu verwenden.

Trimethylcyclopentanon, $C_8H_{14}O$.

Das reduzierte Keton geht viel besser an Semicarbazid, wie das ungesättigte. Das gesättigte *Semicarbazon* schmilzt bei 209°.

0,1765 g gaben 0,3809 CO_2 und 0,1461 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{17}N_3O$	Gef.
C	59,00	58,90
H	9,30	9,27

Das aus dem Semicarbazon regenerierte und in üblicher Weise gereinigte Keton zeigte folgende Konstanten:

Siedep. 164—167°, $d_{19} = 0,8829$, $n_D = 1,4336$.

	Ber. $C_8H_{14}O$	Gef.
M	37,01	37,13

0,2253 g gaben 0,6306 CO_2 und 0,2200 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O$	Gef.
C	76,22	76,32
H	11,20	11,18

Das Keton liefert ein leicht erstarrendes *Oxim*, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 105° schmilzt.

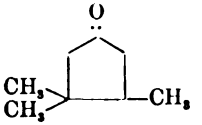
0,1231 g gaben 0,3066 CO_2 und 0,1190 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}NOH$	Gef.
C	68,1	67,9
H	10,6	10,8

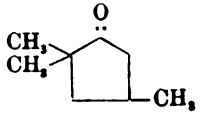
Das gesättigte Keton muß auf Grund seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften als *cyclische* Verbindung aufgefaßt werden, und zwar kann ihm nach dem eingangs Erörterten nur die Konstitution eines *Trimethylcyclopentanons* der Formel I oder II zukommen.

Digitized by Google

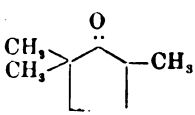
I



II



Um zwischen diesen beiden Formeln auf Grund der durch Oxydation erhältlichen Abbauprodukte entscheiden zu können, stand noch nicht genügend Material zu Gebote, denn da bei der Oxydation das Auftreten von Säuregemischen zu erwarten ist, bedarf es, um klare Resultate zu erzielen, etwas reichlicherer Substanzmengen. Um zu einer vorläufigen Entscheidung zu kommen, wurde daher der Versuch gemacht, ein *Benzaldehydkondensationsprodukt* des Ketons zu erhalten. Es sollte nämlich I nach aller Analogie eine schwer lösliche Dibenzylidenverbindung geben, während aus II nur eine Monobenzylidenverbindung zu erwarten ist, und diese pflegen flüssig zu sein oder niedrig zu schmelzen. Es wurde nun bei dem Kondensationsversuch eine nicht erstarrende Benzylidenverbindung erhalten und das spricht dafür, daß man die Formel II anzunehmen hat. Jedenfalls ist unser Trimethylcyclopentanon isomer mit der Verbindung, die man aus dem *Pulenon* durch eine Trimethyladipinsäure hindurch erhalten kann[1]) und der die Formel 1,4,4-Trimethylcyclopentanon-5 zukommt,



und für das der Siedepunkt zu 152—153° gefunden worden ist. Die Siedepunktsdifferenz, die zwischen den isomeren Trimethylcyclopentanonen gefunden ist, fügt sich also ganz der Gesetzmäßigkeit, auf die ich bei früherer Gelegenheit aufmerksam machte[2]), d. h. die

[1]) Diese Annalen **329**, 94 (1903).

[2]) Diese Annalen **397**, 183 (1913).

Digitized by Google

Siedepunkte sinken bei Nahrücken der Substituenten an das Carbonyl.

Nachdem feststand, daß man auf dem vorstehend bezeichneten Wege vom Amylen ausgehend wirklich zu einem substituierten Cyclopentenon gelangen kann, sollte versucht werden, durch Umsetzung von Amylennitrosat mit den Homologen des Acetessigesters und nachfolgende Spaltung noch andere homologe Cyclopentenone und -cyclopentanone herzustellen. Die Ausgangsprodukte wurden dabei aber in so mangelhafter Ausbeute erhalten, daß die Untersuchung nach letzterer Richtung noch nicht gefördert werden konnte. Um bei der Umsetzung von Amylennitrosat mit den homologen Acetessigestern die — wie gleich gezeigt werden wird — störende Wirkung etwa vorübergehend überschüssig vorhandenen Natriumalkoholats zu vermeiden, wurde auch so zu arbeiten gesucht, daß Natriumstaub (hergestellt durch Schütteln von Natrium in siedendem Toluol) mit trocknem Äther übergossen, dann Alkylacetessigester hinzugegeben und nach Verbrauch des Natriums erst Amylennitrosat eingetragen wurde. Die Resultate waren aber auch beim Arbeiten nach dieser Methode nicht wesentlich besser, als wenn die Natriumverbindung des Acetessigesters in alkoholischer Lösung bereitet war. Nachstehend sollen kurz die Eigenschaften der erhaltenen substituierten Amylennitrolacetessigester aufgeführt werden.

Amylennitrolmethylacetessigester,

$(CH_3)_2C-C(NOH)CH_3$
$\quad\quad|$
$\quad C(CH_3)\!<\!\begin{matrix}COCH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$, Schmelzp. 153°.

I. 0,1431 g gaben 0,3113 CO_2 und 0,1091 H_2O.
II. 0,2239 g „ 0,4840 CO_2 „ 0,1701 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{21}NO_4$	Gef. I	Gef. II
C	59,2	59,32	58,9
H	8,6	8,45	8,5

Digitized by Google

Amylennitroläthylacetessigester,

$(CH_3)_2C-C(NOH)CH_3$
$C(C_2H_5)<^{COCH_3}_{CO_2C_2H_5}$, Schmelzp. 163°.

0,1561 g gaben 0,3457 CO_2 und 0,1284 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{23}NO_4$	Gef.
C	60,7	60,4
H	8,9	9,2

Amylennitrolpropylacetessigester,

$(CH_3)_2C-C(NOH)CH_3$
$C(C_3H_7)<^{COCH_3}_{CO_2C_2H_5}$, Schmelzp. 166°.

0,2562 g gaben 0,5858 CO_2 und 0,2110 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{25}NO_4$	Gef.
C	62,0	62,35
H	9,2	9,20

Über das Verhalten von Amylennitrolacetessigester gegenüber Natriumalkoholat.

Ganz anders wie gegenüber wäßrigem Kali verhält sich Amylennitrolacetessigester beim Behandeln mit Natriumalkoholat.

Werden 5 g des Esters in eine Lösung von 2,5 g Natrium in 50 ccm Alkohol eingetragen, so geht er bald vollständig mit schwach gelber Farbe in Lösung. Beim Stehen unter Luftabschluß färbt sich die Flüssigkeit dunkler und es tritt ein isonitrilartiger Geruch auf. Die Erscheinungen werden aber viel lebhafter bei Luftzutritt. Nach etwa 12 Stunden ist unter diesen Bedingungen die Farbe der Lösung in ein tiefes Kirschrot umgeschlagen. Gießt man die Flüssigkeit in flache Schalen aus und läßt den Alkohol verdunsten, so hinterbleibt ein roter Rückstand, der von Wasser wieder mit dunkelroter Farbe aufgenommen wird. Säuert man die rote Lösung vorsichtig an, so schlägt die Farbe beim Neutralisationspunkt in gelb um und es fällt ein gelbbraunes Pulver aus. Es sei gleich bemerkt, daß man aus der roten Flüssigkeit diesen Niederschlag nur erhalten kann, wenn

Digitized by Google

sie längere Zeit mit Luftsauerstoff in Berührung war, daß sich in der alkalischen Lösung also ein Oxydationsprozeß abspielt. Am besten verfährt man zwecks Gewinnung des festen dunkelgelben Präparats daher so, daß man durch die ursprüngliche alkalische Flüssigkeit einige Stunden einen Luftstrom saugt. Zur Reinigung des darauf mit Säure ausgefällten festen Produkts digeriert man es mit viel wäßrigem Ammoniak. Das meiste geht dabei mit kirschroter Farbe in Lösung. Von nicht gelösten Anteilen wird abfiltriert und (unter Vermeidung eines Säureüberschusses) mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Dann wird schnell filtriert, gut mit Wasser ausgewaschen und im Schwefelsäureexsiccator getrocknet.

Man erhält auf diese Weise ein gelbbraunes, an der Luft beständiges, in organischen Solvenzien fast unlösliches Präparat, das sich leicht mit roter Farbe in Alkalien löst und aus dieser Lösung durch Mineralsäuren, nicht aber durch Kohlensäure gefällt wird. Es zersetzt sich bei 212—214° unter Gasentwicklung.

I. 0,0713 g gaben 0,1380 CO_2 und 0,0378 H_2O.
II. 0,0499 g „ 0,0964 CO_2 „ 0,0261 H_2O.
III. 0,0523 g „ 2,9 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.
IV. 0,0505 g „ 2,8 ccm „ bei 20° „ 746 mm „ .

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_5$	Gef. I	II	III	IV
C	52,86	52,73	52,70	—	—
H	5,77	5,89	5,81	—	—
N	6,18	—	—	6,25	6,44

Man gelangt zu derselben Verbindung, sei es, daß man von dem Äthyl- oder von dem Methylester bei der Umsetzung ausgeht. Der jedenfalls nicht ganz einfache Reaktionsverlauf bleibt noch zu ermitteln.

Digitized by Google

Mitteilungen aus den chemischen Instituten der Universitäten Greifswald und Marburg.

Spektrochemische Untersuchungen;

von *K. v. Auwers.*

(Eingelaufen am 25. November 1914.)

Einleitung.

Die Beschäftigung mit der Frage, wieweit sich die Spektrochemie zur Feststellung von Gleichgewichtsverhältnissen zwischen Keto- und Enolformen verwerten lasse[1]), führte mich dazu, bestimmte Reihen sauerstoffhaltiger Benzolderivate etwas genauer optisch zu untersuchen. Ebenso erforderte das Studium der Cumaranongruppe[2]) spektrochemische Versuche mit Cumaronderivaten und ähnlich gebauten Benzolabkömmlingen. Dabei wurden Beobachtungen gemacht, die auf bisher nicht bekannte gesetzmäßige Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und optischem Verhalten aromatischer Substanzen hindeuteten und eine weitere Ausdehnung dieser Versuche nötig machten. Wenn auch bei der schier unerschöpflichen Mannigfaltigkeit, die auf dem Gebiete der aromatischen Körpergruppen herrscht, von einem Abschluß dieser Untersuchungen nicht die Rede sein kann, läßt doch das bisher gesammelte Material einige Regelmäßigkeiten schon so klar hervortreten, daß ihre allgemeine Gültigkeit innerhalb bestimmter Grenzen als bewiesen angesehen werden darf.

Ich veröffentliche daher in den folgenden beiden Arbeiten einige Beiträge zur Spektrochemie der *Benzolderivate* und der *heterocyclischen Verbindungen.* Das zugrunde liegende Material ist zum allergrößten Teil neu.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3514, 3525 (1911).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2192 (1910); **45**, 976 (1912); diese Annalen **393**, 338 (1912); Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2334 (1914).

Digitized by Google

Wo fremde Beobachtungen herangezogen wurden, sind sie zuvor neu berechnet worden, wobei die genauen Molekulargewichte und die Eisenlohrschen Atomrefraktionen benutzt und erforderlichenfalls die Dichteangaben auf die Basis Wasser von 4° umgerechnet wurden. Die Originalzahlen dieser fremden und eigener, bereits früher veröffentlichter Beobachtungen, die mit verwertet wurden, können an den angeführten Literaturstellen nachgesehen werden und zur Kontrolle dienen.

Im allgemeinen Teil jeder Arbeit, der einen Überblick über die Ergebnisse und deren Besprechung enthält, werden, wie früher, nur die *Exaltationen der spezifischen Refraktion und Dispersion*, also die $E\Sigma$-Werte, der einzelnen Verbindungen aufgeführt, da sie in erster Linie für die Charakteristik und für die Zwecke der Vergleichung in Betracht kommen. Außerdem sind in eine Reihe von Tabellen auch die auf die Temperatur von 20° umgerechneten Dichten und Brechungsindizes für Natriumlicht aufgenommen worden, denn die Zusammenstellung solcher vergleichbarer Konstanten kann in mancher Hinsicht nützlich sein. Nur wenn die Bestimmungen von Dichte und Brechungsindex bei höherer Temperatur ausgeführt wurden, ist von einer Umrechnung abgesehen worden, da die erhaltenen Zahlenwerte nicht genügend sicher sein würden. Alle unmittelbaren Beobachtungsdaten sind in den experimentellen Teilen zusammengestellt, wo sich auch die nötigen Angaben über Darstellung und Reinigung der untersuchten Präparate und die Beschreibung der noch nicht bekannten Verbindungen findet. Physikalische Daten, die von früheren Beobachtungen herrühren, sind angeführt, soweit dies erforderlich schien. Hierbei sind Werte, die aus den Originalzahlen durch Umrechnung erhalten wurden, durch ein Sternchen (*) gekennzeichnet. Wo Angaben über n_γ und $M_\gamma - M_\alpha$ fehlen, konnte die Linie H_γ wegen zu starker Färbung der Präparate oder aus anderen Gründen nicht abgelesen werden. Ein bei-

Digitized by Google

gesetztes Fragezeichen bedeutet, daß die Ablesung der betreffenden Linie unsicher war. Sämtliche Dichtebestimmungen sind auf den luftleeren Raum berechnet. Die üblichen Vorsichtsmaßregeln, die namentlich bei leicht polymerisierbaren oder leicht oxydierbaren Substanzen eingehalten wurden, brauchen nicht im einzelnen aufgezählt zu werden.

Am Schluß der ganzen Mitteilung sind die wesentlichen Ergebnisse der beiden Arbeiten, soweit sie Tatsachen betreffen, nochmals kurz zusammengestellt.

Die Untersuchungen sind mit großen Unterbrechungen im Laufe der letzten vier Jahre ausgeführt worden. Als Mitarbeiter haben daran hauptsächlich die Herren DDr. A. Boennecke, F. Krollpfeiffer und G. Peters teilgenommen; bei einigen Verbindungen auch Hr. Dr. E. Lange. Allen diesen bewährten Helfern sage ich herzlichen Dank.

I. Zur Spektrochemie der Benzolderivate.

Nach den zurzeit herrschenden Anschauungen wird das spektrochemische Verhalten von Benzolderivaten im allgemeinen durch zwei, von Brühl[1]) aufgestellte, Grundregeln bestimmt. Erstens sollen die nach Kekulé im Benzolring vorhandenen drei Doppelbindungen ein in optischer Beziehung *„neutral konjugiertes“* System bilden, so daß Exaltationen, die sonst die Folge der konjugierten Lage von Doppelbindungen sind, in der Regel nicht auftreten. Lagert sich aber an den Benzolkern eine ungesättigte Gruppe irgendwelcher Art an, deren Doppelbindung oder Nebenvalenzen mit einer Doppelbindung des Ringes eine Konjugation bilden können, dann entsteht dadurch ein *„aktuell konjugiertes“* System, das die

[1]) Ber. d. d. ch m. Ges. **40**, 878 (1907).

Digitized by Google

üblichen Exaltationen im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen hervorruft.

Nimmt man diese Sätze, deren innere Wahrscheinlichkeit fürs erste unerörtert bleiben kann, als den besten Ausdruck für die beobachteten Tatsachen an, so läßt sich theoretisch folgern, daß sich *ortsisomere Benzolkörper* spektrochemisch gleich verhalten werden, wenn ihre Isomerie keinen Einfluß auf die „Neutralisation" der drei Doppelbindungen hat, oder wenn durch sie weder Zahl noch Art der „aktuellen" Konjugationen verändert wird. Umgekehrt werden sich aus Verschiedenheiten im spektrochemischen Verhalten von Ortsisomeren gegebenenfalls Rückschlüsse auf deren Bau ziehen lassen.

Für Benzolderivate *ohne aktuelle Konjugationen* sind diese Fragen schon mehrfach erörtert worden, ohne daß bisher ein sicheres Ergebnis erzielt worden ist. Nur soviel kann auf Grund der zurzeit vorliegenden Beobachtungen gesagt werden, daß beispielsweise die bei isomeren *Kohlenwasserstoffen* der Benzolreihe vorkommenden optischen Unterschiede so gering sind, daß sie *praktisch* zur Bestimmung der Konstitution ortsisomerer Verbindungen vorläufig kaum verwendet werden können. Dies gilt anscheinend auch für die *Phenole* und deren *Äther*, soweit das bisher veröffentlichte Material Schlüsse gestattet. Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei einigen Gruppen von Benzolabkömmlingen, in deren Molekülen *aktuelle Konjugationen* enthalten sind. Von diesen allein soll im folgenden die Rede sein.

Spektrochemischer Einfluß der Ortsisomerie bei aromatischen Aldehyden, Ketonen und Säureestern.

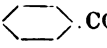
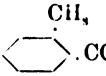
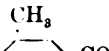
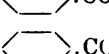
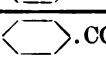
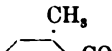
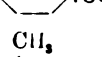
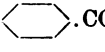
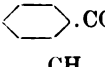
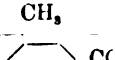
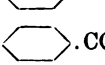
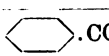
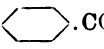
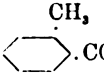
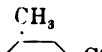
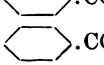
Ich gebe zunächst die Werte für eine Reihe von isomeren *Methylderivaten* der einzelnen Stammsubstanzen.

Die Zahlen der Tabelle I zeigen, daß ein *ortho-ständiges* Methyl die Exaltationen der Stammsubstanzen *nicht verändert*, denn die beobachteten kleinen Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen und gehen nach

Digitized by Google

Tabelle I.

Methylderivate.

Nr.	Formel	d_4^t	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		1,046	1,5452	+0,99	+1,01	+45 %	+49 %
2		1,038	1,5483	+0,93	+1,01	+48	+53
3		1,022	1,5416	+1,10	+1,18	+49	+54
4		1,018	1,5460	+1,37	+1,47	+58	+64
5		1,027	1,5338	+0,60	+0,65	+32 %	+35 %
6		1,014	1,5320	+0,51	+0,57	+33	+36
7		1,007	1,5306	+0,66	+0,73	+37	+41
8		1,004	1,5342	+0,95	+1,01	+42	+47
9		0,995	1,5294	+0,72	+0,77	+36	+39
10		1,010	1,5272	+0,43	+0,48	+29 %	+31 %
11		0,991	1,5275	+0,77	+0,82	+38	+42
12		0,984	1,5177	+0,51	+0,53	+28 %	+31 %
13		0,969	1,5192	+0,80	+0,86	+40	+44
14		1,047	1,5056	+0,43	+0,49	+26 %	+26 %
15		1,033	1,5077	+0,49	+0,53	+27	+30
16		1,028	1,5057	+0,58	+0,62	+28	+31
17		1,026	1,5081	+0,73	+0,77	+33	+35

Digitized by Google

beiden Richtungen. Fast das Gleiche trifft auch für Methyl in *meta-Stellung* zu. Allerdings liegen die $E\Sigma$-Werte dieser Verbindungen durchgehend ein wenig höher als die der Grundkörper und der ortho-Derivate, so daß ein gewisser Einfluß des Substituenten nicht zu verkennen ist. Aber die Unterschiede sind so gering, daß sie kaum eine praktische Bedeutung haben, wenigstens nicht für Einzelfälle.

In deutlichem Gegensatz dazu stehen die *para*-Verbindungen. Schon früher[1]) konnte ich an einer Reihe von Beispielen zeigen, daß in Benzolderivaten mit einer aktiven Konjugation *die optischen Exaltationen durch paraständiges Methyl anscheinend regelmäßig gesteigert werden.* Dies hat sich bei den inzwischen angestellten Versuchen bisher ausnahmslos bestätigt, so daß hier offenbar eine Regel von weitgehender Gültigkeit vorliegt. Auch in der Tabelle I sind einige neue Beispiele (Nr. 11 u. 13) verzeichnet. Namentlich die Steigerung der Refraktionswerte ist verhältnismäßig recht beträchtlich, denn sie beträgt etwa 0,3—0,4, d. h. 30—70 Proz. vom Betrage der Exaltationen der Stammkörper. Die $E\Sigma$-Werte der Dispersion sind bei den para-Methylderivaten der Tabelle durchschnittlich 30 Proz. höher als bei den Stammsubstanzen. Diese Abweichungen sind so bedeutend, daß man mit ihrer Hilfe para-Derivate der hier besprochenen Körpergruppen von den isomeren ortho- und meta-Verbindungen mit Sicherheit unterscheiden kann, während eine spektrochemische Diagnose zwischen ortho- und meta-Derivaten bei diesen Substanzen zurzeit noch nicht möglich ist.

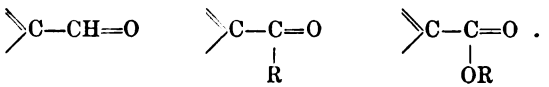
Wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn *mehrere Methyle* oder *andere Alkyle* in das Molekül eines aromatischen Aldehyds, Ketons oder Säureesters eingetreten sind, läßt sich noch nicht sicher angeben, da bisher nur vereinzelte Verbindungen dieser Art untersucht worden

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2769 (1912).

Digitized by Google

sind. Immerhin kann es schon jetzt als ziemlich wahrscheinlich bezeichnet werden, daß auch bei den Polyderivaten das Vorhandensein oder Fehlen eines para-Substituenten ausschlaggebend für das optische Verhalten der einzelnen Verbindungen sein wird. So schließt sich beispielsweise das *Aceto-p-xylol* (Nr. 9) mit einem ortho- und einem metaständigen Methyl in seinen Exaltationen eng an das m-Methylacetophenon an, bleibt also wie dieses hinter dem para-Derivat zurück.

Zur Tabelle I ist noch folgendes zu bemerken: Die früher festgestellte Regel, daß die *Aldehyde höhere Exaltationen* aufweisen als die entsprechend gebauten *Ketone* und *Säureester*, findet sich auch bei den Homologen bestätigt, wie ein Vergleich der Zahlen für zusammengehörige Verbindungen ohne weiteres erkennen läßt. Dieser Unterschied läßt sich bekanntlich darauf zurückführen, daß die aktuelle Konjugation im Molekül der Aldehyde eine Störung weniger enthält als in den Molekülen der Ketone und Ester:



Was das Verhältnis zwischen *Ketonen* und *Estern* anlangt, so stellt es sich nach den neueren Beobachtungen etwas anders dar wie früher. Das Material, das Eisenlohr und mir[1]) zur Aufstellung von Normalwerten der Exaltationen für bestimmte Körperklassen gedient hat, enthielt an Ketonen ganz überwiegend solche Körper, in denen am Carbonyl als „störender Substituent" CH_3 oder — in Ringen — CH_2 haftete. Derartige Ketone besitzen im allgemeinen stärkere Exaltationen als Säureester, bei denen ein Radikal OR die Störung in dem System C=C—C=O bewirkt. Nun ist aber inzwischen festgestellt worden[2]), daß *Methyl* unter den Alkylen in spektro-

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 124 ff. (1910); **84**, 34 ff. (1911).
[2]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2765 f. (1912).

Digitized by Google

chemischer Hinsicht insofern eine Sonderstellung einnimmt, als seine „störende" Wirkung etwas geringer ist als die seiner Homologen. Infolgedessen nähern sich die Exaltationen der homologen Ketone denen der Säureester, und zwar so, daß die Unterschiede, die auch für die Methylketone im allgemeinen nur gering waren, praktisch verschwinden. Dies kommt auch in den Zahlen der Tabelle 1 zum Ausdruck; man braucht zu diesem Zweck nur die Werte für *Benzoesäureäthylester* (Nr. 14) und sein *p-Methylderivat* (Nr. 17) einmal mit *Acetophenon* (Nr. 5) und *p-Methylacetophenon* (Nr. 8) und dann mit den entsprechenden *homologen Verbindungen* (Nr. 10 und 11, bzw. 12 und 13) zu vergleichen. Man kann daher sagen, daß bei diesen aromatischen Verbindungen die homologen Alkyle den entsprechenden Alkoxylen als störende Substituenten ungefähr gleichwertig sind.

In größerer Zahl sind *Methoxyderivate* aromatischer Aldehyde, Ketone und Ester untersucht worden, da sie gleichzeitig zum Vergleich mit ihren Stammkörpern, den zugehörigen Phenolen, dienen sollten. (Vgl. unten.) In die folgende Tabelle II (S. 220) sind nur die einfachsten Verbindungen dieser Art aufgenommen worden, da an ihnen der Einfluß der Ortsisomerie am unmittelbarsten zu erkennen ist.

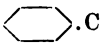
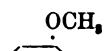
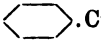
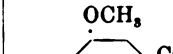
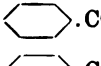
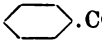
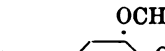
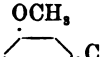
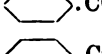
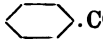
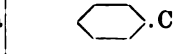
Die Tabelle ist sowohl an sich, wie im Vergleich mit Tabelle I in mehrfacher Beziehung interessant.

Zunächst fällt auf den ersten Blick auf, daß die Wirkung des *Methoxyls* ganz *erheblich stärker* ist, als die des *Methyls*. Während dieses nur in para-Stellung eine wesentliche Steigerung der Exaltationen hervorruft, ist der Einfluß des sauerstoffhaltigen Radikals auch in den beiden anderen Stellungen scharf ausgeprägt, zumal in den Dispersionswerten. Denn die Exaltationen des Zerstreuungvermögens sind bei den o- und m-Methoxyderivaten, wenn man von dem noch stärker exaltierten o-Methoxybenzaldehyd absieht, im Vergleich zu den Stammsubstanzen um rund 50 Proz. erhöht. Um ungefähr eben-

Digitized by Google

Tabelle II.

Methoxyderivate.

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_{20}^{D}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		1,046	1,5452	+0,99	+1,01	+45 %	+49 %
2		1,133	1,5598	+1,10	+1,21	+79	+91
3		1,118	1,5538	+1,17	+1,27	+67	—
4		1,123	1,5731	+1,81	+1,97	+95	—
5		1,027	1,5338	+0,60	+0,65	+32 %	+35 %
6		1,088	1,5395	+0,89	+0,97	+53	+59
7		1,095	1,5410	+0,78	+0,82	+51	+55
8		1,099(?)	1,5564	+1,33	+1,45	+75	+81
9		1,087	1,5163	+0,43	+0,45	+24 %	+24 %
9a		1,047	1,5056	+0,43	+0,49	+26	+26
10		1,156	1,5340	+0,67	+0,72	+39	+43
10a		1,111	1,5213	+0,69	+0,73	+37	+42
11		1,100	1,5152	+0,68	+0,73	+38	+43
12		1,103	1,5544	+0,97	+1,04	+52	+57

soviel sind bei den o- und m-Methoxy-ketonen und -estern auch die Exaltationen des Brechungsvermögens gestiegen, während die spezifische Refraktion der entsprechenden Aldehyde nur mäßig gesteigert ist.

Digitized by Google

Diesen Unterschieden in dem spektrochemischen Verhalten der Methyl- und der Methoxyderivate steht aber eine sehr charakteristische *Ähnlichkeit* gegenüber. Auch bei den *Methoxyl*verbindungen nehmen die *para*-Derivate eine Sonderstellung ein, indem sie wieder die *höchsten Exaltationen* aufweisen, und zwar tritt dies hier noch deutlicher zutage, da die $E\Sigma$-Werte sowohl der Refraktion wie der Dispersion auf rund das Doppelte und noch darüber angewachsen sind. Man kann daher bei diesen Körpern die para-Verbindungen noch leichter spektrochemisch erkennen, während wiederum — eine weitere Ähnlichkeit mit den methylierten Substanzen — die ortho- und meta-Derivate sich voneinander optisch nicht unterscheiden lassen.

Wie ein Vergleich der beiden Tabellen lehrt, macht sich der spektrochemische Unterschied zwischen ortho- und meta-Verbindungen einerseits und para-Derivaten andererseits bei den *Methyl*körpern vorzugsweise in der spezifischen *Refraktion*, bei den *Methoxy*körpern dagegen ebenso und zum Teil noch stärker auch in der *Dispersion* geltend. Es rührt dies daher, daß sich in diesen beiden Körpergruppen *Dichte* und *Brechungsindex* bei den Isomeren nicht in der gleichen Weise ändern.

Die folgende kleine Übersicht möge dies veranschaulichen.

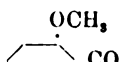
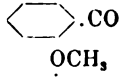
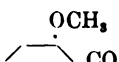
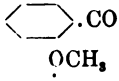
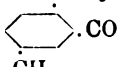
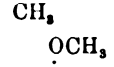
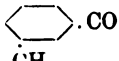
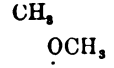
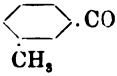
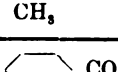
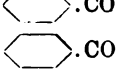
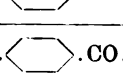
	Methylbenzaldehyd			*Methoxybenzaldehyd*		
	ortho	meta	para	ortho	meta	para
d_4^{20}	1,038	1,022	1,018	1,133	1,118	1,123
n_D^{20}	1,5483	1,5416	1,5460	1,5598	1,5538	1,5731
	Methylacetophenon			*Methoxyacetophenon*		
	ortho	meta	para	ortho	meta	para
d_4^{20}	1,014	1,007	1,004	1,088	1,095	1,099(?)
n_D^{20}	1,5320	1,5306	1,5342	1,5395	1,5410	1,5564
	Methylbenzoesäureester			*Methoxybenzoesäureester*		
	ortho	meta	para	ortho	meta	para
d_4^{20}	1,033	1,028	1,026	1,111	1,100	1,103
n_D^{20}	1,5077	1,5057	1,5081	1,5340	1,5152	1,5544

Digitized by Google

Sinkende Dichte bei ziemlich gleichbleibendem Brechungsindex führt zu einem Anwachsen der Molrefraktion, ändert aber die Dispersion wenig. Dies ist bei den *Methyl*verbindungen der Fall. Steigt jedoch, wie

Tabelle III.

Methyl- und Methoxyderivate.

Nr.	Formel	$d_4^{t°}$	$n_D^{t°}$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		1,133	1,5598	+1,10	+1,21	+79 %	+91 %
2		1,098	1,5534	+1,18	+1,30	+85	—
3		1,088	1,5395	+0,89	+0,97	+53 %	+59 %
4		1,064	1,5349	+0,89	+0,94	+54	+63
5		1,046	1,5302	+0,81	+0,86	+52	+61
6		1,017	1,5186	+0,77	+0,82	+47	+54
7		1,004	1,5342	+0,95	+1,01	+42 %	+47 %
8		1,099(?)	1,5564	+1,33	+1,45	+75	+81
9		0,991	1,5275	+0,77	+0,82	+38 %	+42 %
10		1,076	1,5467	+1,05	+1,14	+63	+70
11		0,969	1,5192	+0,80	+0,86	+40 %	+44 %
12		1,047	1,5377	+1,10	+1,19	+64	+70

Digitized by Google

bei den *Methoxy*derivaten, der Brechungsindex stark, während die Dichte nur wenig sinkt, so muß neben der Molrefraktion auch die Dispersion zunehmen.

Zur Ergänzung des in den beiden ersten Tabellen niedergelegten Materials möge noch die nebenstehende Zusammenstellung III dienen.

Man sieht aus der Tabelle zunächst, daß der Eintritt eines *meta*-ständigen *Methyls* in das Molekül eines o-Methoxy-aldehyds oder -ketons an den $E\Sigma$-Werten kaum etwas ändert (Nr. 1 u. 2 und 3 u. 4), ein weiterer Beweis für die geringe Wirkung von Methyl in ortho- oder meta-Stellung.

Weiter zeigt ein Vergleich der Körper Nr. 3—6 unter sich die spektrochemische Gleichartigkeit dieser ähnlich gebauten Verbindungen. Dabei macht sich in dem leisen Absinken der Exaltationen von Nr. 5 und 6 gegenüber Nr. 4 wieder der etwas stärker störende Einfluß der homologen Alkyle gegenüber dem des Methyls bemerkbar.

Endlich erkennt man aus der Zusammenstellung der letzten drei Paare von Ketonen, daß der Ersatz *para*-ständigen *Methyls* durch *Methoxyl* regelmäßig annähernd die gleiche spektrochemische Wirkung zur Folge hat. Denn die spezifischen Exaltationen des Brechungsvermögens werden in jedem Falle um rund 40 Proz. erhöht, während die Exaltationen der Dispersion im allgemeinen um 60—70 Proz. zunehmen.

Nach alledem läßt sich das spektrochemische Verhalten auch mehrfach substituierter Vertreter der hier behandelten Körpergruppen bereits mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit voraussagen. Wie es in dieser Beziehung bei noch komplizierter gebauten Verbindungen, beispielsweise den substituierten Zimtsäureestern aller Art, steht, soll später dargelegt werden.

Spektrochemische Beziehungen zwischen aromatischen Oxyaldehyden, -ketonen und -säureestern und deren Äthern.

Für die Verwendung der Refraktometrie zur Entscheidung von Tautomeriefragen ist es von besonderer

Digitized by Google

Wichtigkeit zu wissen, wie sich die spektrochemischen Konstanten, d. h. in erster Linie die Exaltationen, der freien Enole zu denen ihrer Äther oder Ester verhalten. Diese Frage bietet aus naheliegenden Gründen große Schwierigkeiten und läßt sich zurzeit unmittelbar nur in vereinzelten Fällen beantworten.

In den Molekülen der meisten, näher untersuchten Enole ist das konjugierte System $-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=C-\underset{\underset{X}{|}}{C}=O$ (X = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, Hydroxyl, substituiertes Hydroxyl) anzunehmen. Dieselbe Atomanordnung findet sich in den o-Oxyderivaten der aromatischen Aldehyde,

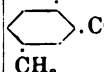
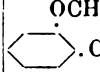
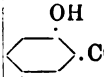
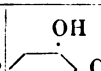
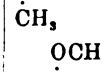
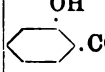
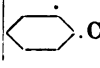
Tabelle IV.

Aromatische Oxyverbindungen und deren Äther.

Nr.	Formel	$d_4^{t°}$	$n_D^{t°}$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
1		1,167	1,5734	+1,52	+1,66	+ 95 %	+114 %
2		1,133	1,5598	+1,10	+1,21	+ 79	+ 91
3		1,178	1,5336	+0,83	+0,87	+ 43	+ 46
4		—	—	+1,66	+1,79	+102 %	—
5		1,098	1,5534	+1,18	+1,30	+ 85	—
6		1,131	1,5590	+1,16	+1,27	+ 84 %	+100 %
7		1,088	1,5395	+0,89	+0,97	+ 53	+ 59

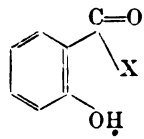
Digitized by Google

Tabelle IV. (Fortsetzung).

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
8		—	—	+1,21	+1,32	+ 95 %	--
9		1,064	1,5349	+0,89	+0,94	+ 54	+ 63 %
10		1,078	1,5455	+1,07	+1,11	+ 84 %	+100 %
11		1,046	1,5302	+0,81	+0,86	+ 52	+ 61
12		1,044	1,5361	+1,18	+1,29	+ 89 %	+106 %
13		1,017	1,5186	+0,77	+0,82	+ 47	+ 54
14		1,184	1,5369	+0,83	+0,91	+ 59 %	+ 66 %
15		1,156	1,5340	+0,67	+0,72	+ 39	+ 43
16		1,131	1,5226	+0,84	+0,90	+ 56 %	+ 64 %
17		1,111	1,5213	+0,69	+0,73	+ 37	+ 42

Ketone und Säuren, wenn man für die Formeln dieser Substanzen das Schema

Digitized by Google



zugrunde legt. Ich habe daher eine größere Zahl derartiger Verbindungen samt ihren Äthern optisch untersucht und gebe das Wesentliche von den Ergebnissen in der vorstehenden Tabelle IV wieder.

Die Zahlen der Tabelle bieten ein sehr einfaches Bild: *bei dem Übergang in die Methyläther sinken die bei den Stammkörpern vorhandenen spezifischen Exaltationen ausnahmslos*; und zwar hinsichtlich der Refraktion um etwa ein Viertel des ursprünglichen Betrages, hinsichtlich der Dispersion meist um 30—40 Proz. Die prozentuale Verminderung in den Exaltationen des spezifischen Brechungsvermögens ist nach den vorliegenden Beispielen in allen drei untersuchten Körpergruppen ziemlich konstant; nur bei dem unter Nr. 12 und 13 aufgeführten Körperpaar ist sie beträchtlicher. In diesem Falle ist auch die Exaltation des Zerstreuungsvermögens stärker herabgedrückt, als oben angegeben. Andererseits wird anscheinend bei den Oxyaldehyden die Dispersion durch die Ätherifizierung weniger beeinflußt, als bei den Oxyketonen und den Oxycarbonsäureestern, denn die Abnahme der Dispersionsexaltationen bei den beiden Aldehydpaaren der Tabelle ist nur etwa halb so groß wie in den anderen Körperklassen.

Die *Acetylverbindung* des Salicylaldehyds besitzt noch geringere Exaltationen als der zugehörige Methyläther. Nach Beobachtungen, die bei aliphatischen Verbindungen gemacht worden sind, ist anzunehmen, daß auch diese Erscheinung bei anderen aromatischen Oxy-aldehyden, -ketonen und -estern regelmäßig wiederkehren wird.

Die außerordentliche *Erhöhung*, die die Exaltationen der Stammsubstanzen durch den Eintritt eines *freien Hydroxyls* — in ortho-Stellung — erfahren, sei schließ-

Digitized by Google

lich noch durch die folgende kleine Zusammenstellung verdeutlicht.

Tabelle V.

Aromatische Stammkörper und deren o-Oxyderivate.

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		1,046	1,5452	+0,99	+1,01	+ 45 %	+ 49 %
2		1,167	1,5734	+1,52	+1,66	+ 95	+114
3		1,027	1,5338	+0,60	+0,65	+ 32 %	+ 35 %
4		1,131	1,5590	+1,16	+1,27	+ 84	+100
5		1,087	1,5163	+0,43	+0,45	+ 24 %	+ 25 %
6		1,184	1,5369	+0,83	+0,91	+ 59	+ 66
7		1,047	1,5056	+0,43	+0,49	+ 26 %	+ 26 %
8		1,131	1,5226	+0,84	+0,90	+ 56	+ 64

Schlußbemerkungen.

Die Ergebnisse der im vorstehenden besprochenen Versuchsreihen lassen mit besonderer Deutlichkeit die *konstitutive* Seite im Charakter der Molrefraktion und -dispersion hervortreten. In dieser Hinsicht ist vor allem die Tatsache bemerkenswert, daß *Ortsisomerie*, auch wenn sie nur auf der verschiedenen Stellung eines an sich optisch indifferenten Radikals, wie eines *Methyls*, beruht, innerhalb bestimmter Körpergruppen verhältnismäßig bedeutende spektrochemische Unterschiede bedingen kann. Daneben verdient die starke, jedoch gleichzeitig charakteristisch abgestufte Wirkung des *Hydroxyls* und *Methoxyls* Beachtung.

Digitized by Google

Zu den spektrochemischen Grundanschauungen gehört der Satz, daß Exaltationen immer dann auftreten, wenn in einem Molekül freie Affinität in irgend einer Form vorhanden ist, und daß im allgemeinen das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen um so mehr wächst, je ungesättigter die Verbindung ist. Von diesem Standpunkt aus wird man daher versuchen müssen, die beobachteten Erscheinungen zu deuten. In der Tat läßt sich auf diesem Wege manches befriedigend erklären, aber man stößt doch andererseits auf Schwierigkeiten, die sich zurzeit noch nicht beseitigen lassen und weitere Untersuchungen verlangen. Ich beschränke mich daher hier darauf, einige Punkte kurz hervorzuheben, die für die weitere Behandlung des Gegenstandes von Bedeutung sind.

Daß der Eintritt von *Hydroxyl* in den Benzolkern optische Exaltationen hervorzurufen vermag, war bereits bekannt und ist von Brühl[1]) im Sinne des oben erwähnten Grundsatzes darauf zurückgeführt worden, daß das Hydroxyl als *ungesättigtes* Radikal mit einer Doppelbindung des Kerns eine aktuelle Konjugation bilde. Indessen ist die Wirkung des phenolischen Hydroxyls für sich allein, d. h. ohne Verbindung mit anderen ungesättigten Radikalen, sehr geringfügig, denn nach dem bisher vorliegenden Material unterscheiden sich das Phenol und seine Homologen spektrochemisch nur wenig von den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit gleicher Zahl von Seitenketten.

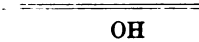
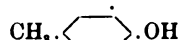
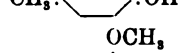
Selbst mehrwertige Phenole und ihre Äther weisen zum Teil nur mäßige Exaltationen auf, wie beispielsweise aus einer sorgfältigen Studie von de Vries[2]) über das *Homobrenzcatechin* und dessen *Äther* hervorgeht. Berechnet man nämlich aus seinen Beobachtungen die spezifischen Exaltationen jener Körper unter Benutzung der neuen Atomrefraktionen, so erhält man folgende Werte:

---

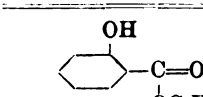
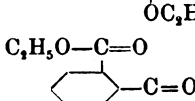
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 900 (1907).

[2]) Rec. **28**, 276 (1909).

Digitized by Google

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 0,50	+ 0,53	+ 23 %	+ 20 %
	+ 0,51	+ 0,54	+ 30	+ 31
	+ 0,54	+ 0,59	+ 29	+ 29
	+ 0,60	+ 0,64	+ 32	+ 34

Das sind an sich zum Teil recht beträchtliche Exaltationen, namentlich der Dispersion; berücksichtigt man aber, daß bei Trimethylbenzolen die $E\Sigma$-Werte der Refraktion bereits + 0,4 bis + 0,5 und die der Dispersion etwa + 18 Proz. betragen, so erscheint die Wirkung der Hydroxyle und Methoxyle nur schwach. Um so bemerkenswerter sind die sehr starken Erhöhungen der Exaltationen, die das phenolische Hydroxyl in solchen Benzolderivaten hervorruft, die bereits eine aktuelle Konjugation besitzen (vgl. Tab. V). Denn hier erweist sich das „ungesättigte" Hydroxyl in manchen Fällen sogar optisch wirksamer als Substituenten, die Doppelbindungen enthalten, wie z. B. ein Vergleich des *Salicylsäureäthylesters* mit dem *Phthalsäurediäthylester* lehrt:

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 0,84	+ 0,90	+ 56 %	+ 64 %
	+ 0,56	+ 0,58	+ 23	+ 25

Diese Verhältnisse erinnern durchaus an entsprechende Beobachtungen an *aliphatischen* Substanzen, denn

Digitized by Google

es ist seinerzeit gezeigt worden[1]), daß auch bei diesen Verbindungen die Exaltationen bedeutend steigen, wenn an eine vorhandene Konjugation entständig ein Hydroxyl oder substituiertes Hydroxyl tritt. Wie weit die Analogie geht, zeigt folgendes Gegenstück zu dem oben gewählten Beispiel:

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$C_2H_5O.CH{:}CH.CO.OC_2H_5$	+ 0,93	+ 0,98	+ 41 %	+ 46 %
$C_2H_5O.CO.CH{:}CH.CO.OC_2H_5$	+ 0,64	+ 0,67	+ 25	+ 28

Die untere Zahlenreihe bezieht sich auf den *Fumarsäureester*; für den — schwächer exaltierten — *Maleinsäureester* sind die Unterschiede noch viel größer.

Diese Ähnlichkeit könnte vermuten lassen, daß in beiden Paaren von Verbindungen die gleichen Atomgruppierungen wiederkehren, d. h. daß sich auch in jenen aromatischen Substanzen zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, an denen die Substituenten haften, *dauernd* eine Doppelbindung befindet, z. B.:

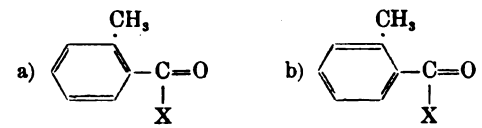
Oder, was auf dasselbe hinauskommt, daß in einer gegebenen Menge dieser Substanzen die Moleküle der ersten Art jederzeit bei weitem überwiegen. Es würde darnach in den Molekülen dieser aliphatischen, wie dieser aromatischen Substanzen dieselbe besondere Art von „gehäufter Konjugation“ O—C=C—C=O vorliegen und
R R'
die Ursache der beobachteten Erscheinungen bilden.

Verfolgt man diesen Gedankengang weiter, so ergibt sich folgendes: Das spektrochemische Verhalten der Benzolderivate mit einer aktuellen Konjugation spricht

[1]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3514 (1911).

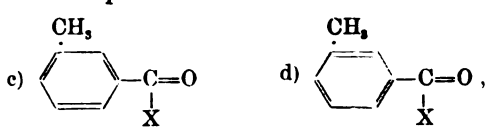
Digitized by Google

dafür, daß das im Kern verbliebene Paar konjugierter Doppelbindungen trotz der anderweitigen Beanspruchung der dritten Doppelbindung in optischer Beziehung neutral bleibt, wenn es auch vorläufig kaum möglich sein dürfte, sich eine theoretisch befriedigende Vorstellung von dem Grund für diese Tatsache zu bilden. Tritt jetzt in das Molekül einer solchen Verbindung ein *gesättigtes* Radikal, also etwa ein *Alkyl*, in *ortho*-Stellung zu dem ungesättigten Substituenten, so ist eine spektrochemische Wirkung nicht zu erwarten. Denn mag die Lage der Bindungen dem Schema a) oder b)



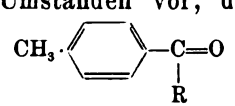
entsprechen, das Methyl wird weder auf die „aktuelle" noch auf die „neutrale" Konjugation einen merklichen Einfluß ausüben.

Findet die Substitution in *meta*-Stellung statt, so läßt sich der optische Effekt nicht im voraus bestimmen. Denn Moleküle der Form c) würden sich von denen der Stammsubstanz spektrochemisch nicht unterscheiden



solche von der Konfiguration d) dagegen erhöhte Exaltationen erwarten lassen, da durch den Eintritt des Methyls in die „neutrale" Konjugation deren Neutralisation mehr oder minder gestört sein muß.

In *para*-Derivaten liegt diese Störung unter allen Umständen vor, da hier nur eine Art von Molekülen:



möglich ist. Dem entspricht, daß, wie schon früher[1]) und erneut in dieser Arbeit gezeigt ist,

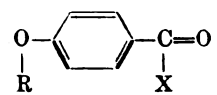
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2768 (1912).

Digitized by Google

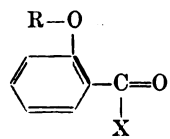
tatsächlich *para*-Alkylderivate regelmäßig höhere Exaltationen besitzen als ihre Stammsubstanzen.

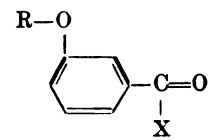
Die *meta*-Verbindungen stehen nach den bisherigen Beobachtungen zwischen den anderen Isomeren. Dies deutet darauf hin, daß bei ihnen beide Arten von Molekülen nebeneinander vorkommen, was ja auch von vornherein als wahrscheinlich bezeichnet werden darf.

Verwickelter werden die Verhältnisse, wenn der zweite Substituent gleichfalls *ungesättigt*, also, wie in den hier betrachteten Verbindungen, beispielsweise ein *Hydroxyl* oder *Alkoxyl* ist. Zwar leuchtet ein, daß auch in diesem Fall die *para*-Derivate durch besonders hohes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen ausgezeichnet sein werden, wie die Beobachtungen gezeigt haben. Abgesehen von der Störung der neutralen Konjugation durch den paraständigen Substituenten enthalten nämlich die Moleküle dieser Körper im Unterschied zu denen der o- und m-Verbindungen eine fortlaufende Konjugation von nicht weniger als *vier* Doppelbindungen, wenn man die Nebenvalenzen des Hydroxyls oder Alkoxyls mitzählt:



Dagegen ist es nicht von vornherein klar, ob den ortho- oder den meta-Verbindungen die größeren Exaltationen zukommen werden, da jene eine *gehäufte* Konjugation, diese aber *zwei* aktuelle konjugierte Systeme besitzen:





Nun übt jedoch die Konjugation *einer* Doppelbindung mit den supplementären Valenzen des Sauerstoffs nach den bisherigen Erfahrungen nur eine geringe spektrochemische Wirkung aus. Es ist daher wohl zu verstehen,

Digitized by Google

daß in diesen Fällen die ortho-Derivate durch kräftigere Exaltationen ausgezeichnet sein können, wie es anscheinend bei den Methoxyacetophenonen und zum Teil auch bei den Methoxybenzaldehyden der Fall ist. Das bis jetzt vorliegende Material ist jedoch noch zu spärlich, um eine sichere Beurteilung dieser Verhältnisse zu gestatten.

Ich sehe daher von einer weiteren Erörterung dieser Verhältnisse vorläufig ab und gehe auch nicht auf die Frage ein, wie weit man vielleicht durch Formeln mit Partialvalenzen im Sinne der Thieleschen Theorie die Spektrochemie der Benzolderivate zu deuten vermöchte. Eine geplante Untersuchung über das optische Verhalten von Estern der verschiedenen hydrierten Phthalsäuren wird hoffentlich zur Klärung der Sachlage beitragen.

Nur ein Punkt sei noch erwähnt! In seiner bereits erwähnten Arbeit stellt de Vries auf Grund eines ziemlich reichhaltigen Materials fest, daß *Phenoläther* regelmäßig etwas größere Exaltationen der Molrefraktion und -dispersion besitzen als die zugehörigen *Phenole.* Dies gilt auch, wie Eisenlohr[1]) am Beispiel des Phenols und Anisols gezeigt hat, für die *spezifischen* Exaltationen: gleichzeitig weist Eisenlohr darauf hin, daß im Einklang damit nach den Refraktions- und Dispersionsäquivalenten der Äthersauerstoff ungesättigter ist als der Hydroxylsauerstoff. Dem steht, wie in der vorliegenden Untersuchung nachgewiesen ist, die Tatsache gegenüber, daß umgekehrt die aromatischen Oxy-aldehyde, -ketone und -ester erheblich stärker exaltiert sind als ihre Äther, und das gleiche hat sich für aliphatische Enole und deren Äther und Ester ergeben.[2])

Dieser Gegensatz mag im ersten Augenblick befremden, ist jedoch keineswegs unverständlich, wie folgende Überlegung zeigt: Die Phenole enthalten das System

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3192 (1911).

[2]) Das experimentelle Material hierfür ist noch nicht veröffentlicht worden.

Digitized by Google

$C{=}C{-}O$
$\quad\quad|$, das, wie erwähnt, kaum exaltierend wirkt.
$\quad\quad H$

Daher kann auch ein Substituent R, der an Stelle des Hydroxylwasserstoffs tritt, kaum eine Störung und damit verbundene Depression hervorrufen. Es wird somit das

System $C{=}C{-}O$
$\quad\quad\quad\quad|$ der Phenoläther infolge der stärker
$\quad\quad\quad\quad R$

ungesättigten Natur des Äthersauerstoffs optisch wirksamer sein. Wird aber in der gehäuften Konjugation

$O{=}C{-}C{=}C{-}O$
$\quad\quad\quad\quad|$, die in den aromatischen Oxy-aldehyden,
$\quad\quad\quad\quad H$

-ketonen und -säureestern vorhanden ist, der Wasserstoff durch R ersetzt, so wird diese Störung eine wesentliche Herabsetzung der Exaltation zur Folge haben, denn es ist eine ganz allgemeine Erscheinung, daß hohe Exaltationen durch störende Substituenten entsprechend stark vermindert werden. Da nun der Unterschied im Grade des Ungesättigtseins zwischen Äther- und Hydroxylsauerstoffs an sich nur gering ist, wird sich in diesem Fall als Resultante der beiden nach verschiedener Richtung wirkenden Einflüsse eine Schwächung der Exaltation ergeben, wie sie bei den Äthern jener Verbindungen beobachtet worden ist.

Ich bemerke jedoch ausdrücklich, daß derartige Betrachtungen, soweit es sich um Benzolderivate handelt, vorläufig noch sehr der Sicherheit entbehren, denn es kommen bei diesen eigenartigen Verbindungen zu viele, bisher noch nicht erforschte Faktoren ins Spiel, so daß man immer auf Überraschungen gefaßt sein muß. Ein Beispiel hierfür bieten die *o-Oxystyrole* und ihre *Äther*, worüber demnächst berichtet werden soll.

Nachschrift.

Als diese Arbeit im Manuskript bereits fertig vorlag und nur noch einige Kontrollbestimmungen ausstanden,

Digitized by Google

stieß ich bei Literaturstudien zufällig auf eine Untersuchung von Eykman[1]) über die Einwirkung von Zinkchlorid auf Säureester von Phenolen, die zahlreiche Beobachtungen über das spektrochemische Verhalten von *aromatischen Oxyketonen* und deren *Äther* enthält. Ich hatte diese Arbeit bis dahin übersehen, da sie in einer weniger verbreiteten Zeitschrift erschienen ist, und ihr Titel nichts Refraktometrisches vermuten läßt, weshalb sie auch im Jahresbericht und im Zentralblatt nicht unter diesem oder einem ähnlichen Stichwort, sondern nur bei den verschiedenen in ihr erwähnten organischen Verbindungen aufgeführt wird. Aus diesem Grunde scheint sie auch anderen, auf spektrochemischem Gebiet tätigen Forschern unbekannt geblieben zu sein.

In dieser Arbeit hat Eykman bereits an verschiedenen Beispielen gezeigt, daß isomere aromatische Oxyketone — auch Salicylaldehyd und p-Oxybenzaldehyd werden als Beispiele herangezogen — ungleiche spektrochemische Konstanten besitzen; ferner wird auch das optische Verhalten der freien Oxyketone mit dem ihrer Äther verglichen. Soweit es sich um *Tatsachen* handelt, stehen Eykmans und meine Feststellungen bei diesen Körpern im Einklang, denn die hier und da vorhandenen kleinen Abweichungen sind belanglos und vermutlich auf die Beschaffenheit der Präparate zurückzuführen. Dagegen gibt Eykman, entsprechend der Sonderstellung, die dieser durch Beschaffung eines außerordentlich reichen Materials um die Spektrochemie hochverdiente Forscher in grundsätzlichen Fragen auf diesem Gebiet einnimmt, seinen Beobachtungen eine ganz andere *Deutung*. Hervorgehoben sei nur, daß er einer am Benzolkern haftenden Carbonylgruppe einen erhöhenden Einfluß auf das Refraktionsäquivalent von CH_2 zuschreibt, dessen Stärke jedoch von der gegenseitigen Stellung der Gruppen abhängen soll. Wie sehr diese Anschauungsweise von den sonst allgemein angenom-

[1]) Chem. Weekbl. **2**, 79 (1905); Centralbl. **1905**, I, 814.

Digitized by Google

menen Grundsätzen der Spektrochemie abweicht, geht wohl am besten daraus hervor, daß durch sie Eykman u. a. dazu geführt wird, auch *negative* Werte des Dispersionsäquivalents von CH_2, beispielsweise in den Methyläthern der aromatischen Oxyketone, anzunehmen. Es ist hier nicht der Ort, auf die theoretische Seite dieser Fragen einzugehen[1]); daher möge vorläufig dieser Hinweis auf die interessante Eykmansche Arbeit genügen. Ich hoffe später eingehender auf sie zurückkommen zu dürfen.

Experimenteller Teil.

Das experimentelle Material wird im folgenden erst für die *Aldehyde*, dann für die *Ketone* und zum Schluß für die *Ester* gegeben. Innerhalb dieser Körperklassen sind die Verbindungen zunächst nach der Anzahl der *Sauerstoffatome* und innerhalb dieser Untergruppen nach dem *Molekulargewicht* geordnet, doch so, daß *Äther* und *Ester* unmittelbar auf die *Stammsubstanzen* folgen.

A. Aldehyde.

o-Tolylaldehyd, , 120,06.

Ein von Kahlbaum bezogenes Präparat wurde im Wasserstoffstrom destilliert (I). Das gleiche Präparat wurde über das *Semicarbazon* — Schmelzp. 212° — gereinigt und ebenfalls im Wasserstoffstrom destilliert (II).

I. Siedep. = 194°. — $d_4^{19,3} = 1{,}0383$. — $d_4^{20} = 1{,}038$. — $n_\alpha = 1{,}54246$, $n_D = 1{,}54888$, $n_\beta = 1{,}56527$, $n_\gamma = 1{,}58057$ bei 19,3°. — $n_D^{20} = 1{,}5485$.

II. Siedep.$_{747}$ = 195°. — $d_4^{19,0} = 1{,}0386$. — $d_4^{20} = 1{,}038$. — $n_\alpha = 1{,}54233$, $n_D = 1{,}54852$, $n_\beta = 1{,}56502$, $n_\gamma = 1{,}57978$ bei 19,0°. — $n_D^{20} = 1{,}5481$.

---

[1]) Vgl. dazu Eykman, Rec. **12**, 195 (1893).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_8O''	35,29	35,55	0,85	1,36
Gef. I.	36,42	36,77	1,26	2,09
Gef. II.	36,40	36,74	1,25	2,06
EM (Mittel)	+ 1,12	+ 1,21	+ 0,41	+ 0,72
EΣ „	+ 0,93	+ 1,01	+ 48 %	+ 53 %

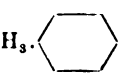
m-Toluylaldehyd, 120,06.

Ein Kahlbaumsches Präparat wurde nach der Destillation im Wasserstoffstrom untersucht (I), darauf über die Bisulfitverbindung gereinigt, erneut in Wasserstoff destilliert und nochmals untersucht (II).

I. Siedep.$_{750}$ = 198—199°. — $d_4^{19,15} = 1{,}0238$; daraus $d_4^{18,85} = 1{,}0241$. — $d_4^{20} = 1{,}023$. — $n_\alpha = 1{,}53625$, $n_D = 1{,}54243$, $n_\beta = 1{,}55864$, $n_\gamma = 1{,}57348$ bei 18,85°. — $n_D^{20} = 1{,}5419$.

II. Siedep.$_{745}$ = 195°. — $d_4^{21,4} = 1{,}0189$. — $d_4^{20} = 1{,}020$. — $n_\alpha = 1{,}53444$, $n_D = 1{,}54068$, $n_\beta = 1{,}55676$, $n_\gamma = 1{,}57168$ bei 21,4°. — $n_D^{20} = 1{,}5413$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_8O''	35,29	35,55	0,85	1,36
Gef. I.	36,57	36,92	1,26	2,09
Gef. II.	36,65	37,01	1,27	2,10
EM (Mittel)	+ 1,32	+ 1,42	+ 0,42	+ 0,74
EΣ „	+ 1,10	+ 1,18	+ 49 %	+ 54 %

p-Toluylaldehyd,  120,06.

Dieser Aldehyd ist schon früher optisch untersucht worden[1]), doch schien eine Kontrollbestimmung erwünscht. Verwendet wurde ein Kahlbaumsches Präparat, das aus seiner Bisulfitverbindung wieder abgeschieden und im Wasserstoffstrom destilliert worden war (II). Unter I sind die früher erhaltenen Werte verzeichnet.

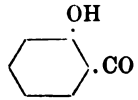
[1]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2769, 2779 (1912).

Digitized by Google

Siedep.$_{748}$ = 198—200°. — $d_4^{16,7}$ = 1,0194; daraus $d_4^{16,6}$ = 1,0195. — d_4^{20} = 1,016. — n_α = 1,54015, n_D = 1,54693, n_β = 1,56413, n_γ = 1,58000 bei 16,6°. — n_D^{20} = 1,5454.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_8O''		35,29	35,55	0,85	1,36
Gef.	I.	36,91	37,28	1,33	2,22
	II.	36,96	37,34	1,35	2,23
EM (Mittel)		+ 1,65	+ 1,76	+ 0,49	+ 0,87
EΣ	„	+ 1,37	+ 1,47	+ 58 %	+ 64 %

Nach Hanzlik und Bianchi[1]) soll $d^{18} = 1{,}072$ und $n_D^{14} = 1{,}5844$ sein, woraus sich $d_4^{20} = 1{,}064$ und $n_D^{20} = 1{,}5457$ berechnet. Der letzte Wert stimmt vortrefflich mit dem von uns gefundenen überein, während die Angabe über die Dichte offenbar erheblich zu hoch ist. Denn berechnet man mit jenen Daten die Molrefraktion, so ergibt sich $M_D = 35{,}66$, also ein völlig normaler Wert, was ausgeschlossen ist.

Salicylaldehyd, 

122,05.

Über die Bisulfitverbindung gereinigt und mit Wasserdampf übergetrieben; im Wasserstoffstrom destilliert. Die Beobachtungen stimmen vorzüglich mit Landolts[2]) Bestimmungen überein, die unter I beigefügt sind.

Siedep.$_{18}$ = 86°; Siedep.$_{23}$ = 91°. — $d_4^{19,4}$ = 1,1674; daraus $d_4^{19,7}$ = 1,1671. — d_4^{20} = 1,167; Landolt: 1,167. — n_α = 1,56526, n_D = 1,57358, n_β = 1,59674, n_γ = 1,62097 bei 19,7°. — n_α^{20} = 1,5651; Landolt: 1,5647; n_D^{20} = 1,5734.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_6O'O''$		32,21	32,46	0,79	1,26
Gef.	I.	34,08	34,49	1,54	2,70
	II.	34,05	—	1,53	2,69
EM (Mittel)		+ 1,86	+ 2,03	+ 0,75	+ 1,44
EΣ	„	+ 1,52	+ 1,66	+ 95 %	+ 114 %

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1286 (1899).

[2]) Siehe bei Brühl, diese Annalen **200**, Tafel V (1880).

Digitized by Google

Salicylaldehydmethyläther, 136,06.

Aus reinem Salicylaldehyd mit Natronlauge und Dimethylsulfat nach der Vorschrift von Katschalowsky und v. Kostanecki[1]) dargestellt.

Siedep.$_{18}$ = 124—125°. — $d_4^{20,2}$ = 1,1326. — d_4^{20} = 1,133. — n_α = 1,55245, n_D = 1,55966, n_β = 1,57947, n_γ = 1,59912 bei 20,2°. — n_D^{20} = 1,5598.

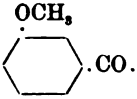
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_8O{\cdot}O''\overline{]}_3$	36,93	37,20	0,86	1,38
Gef.	38,42	38,84	1,54	2,64
EM	+ 1,49	+ 1,64	+ 0,68	+ 1,26
EΣ	+ 1,10	+ 1,21	+ 79 %	+ 91 %

Acetylester des Salicylaldehyds, 164,06.

23 g Natriumsalz des Salicylaldehyds — dargestellt aus reinem Aldehyd und der äquimolekularen Menge alkoholischer Lauge — schwemmte man in trocknem Äther auf und fügte in drei Portionen 15 g = 1 1/5 Äquivalent Acetylchlorid hinzu, das über Diäthylanilin frisch destilliert worden war. Die gelbe Farbe des Salzes schlug sofort in Weiß um. Nach 1/2 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde filtriert, der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Der Körper siedete unter 18 mm Druck konstant bei 142°, erstarrte in der Vorlage und konnte leicht aus Ligroin umkrystallisiert werden.

$d_4^{22,25}$ = 1,1600; daraus $d_4^{44,5}$ = 1,1580. — n_α = 1,51715, n_D = 1,52254, n_β = 1,53646, n_γ = 1,54940 bei 44,5°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_8O{\cdot}O_2''\overline{]}_3$	41,53	41,83	0,94	1,52
Gef.	42,87	43,25	1,34	2,22
EM	+ 1,36	+ 1,42	+ 0,40	+ 0,70
EΣ	+ 0,83	+ 0,87	+ 43 %	+ 46 %

m-Methoxybenzaldehyd,  , 136,06.

Aus reinem m-Oxybenzaldehyd mit Dimethylsulfat dargestellt. Das Präparat ging im Wasserstoffstrom bei

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2347 Anm. (1904).

Digitized by Google

230° über. Als es für eine Kontrollbestimmung nach mehreren Wochen nochmals im Wasserstoffstrom destilliert wurde, lag der Siedepunkt bei 225°; vermutlich wurde bei diesem Versuch das Gas rascher durchgeleitet, was bei der Destillation kleiner Mengen die Siedetemperatur merklich beeinflussen kann.

I. $d_4^{13,2} = 1{,}1248$; daraus $d_4^{12,95} = 1{,}1250$. — $d_4^{20} = 1{,}118$; Fritsch[1]): 1,119. — $n_\alpha = 1{,}54992$, $n_D = 1{,}55690$, $n_\beta = 1{,}57485$ bei 12,95°. — $n_D^{20} = 1{,}5538$; Fritsch: 1,5530.

II. $d_4^{14} = 1{,}1244$; daraus $d_4^{13,9} = 1{,}1245$. — $d_4^{20} = 1{,}118$. — $n_\alpha = 1{,}55006$, $n_D = 1{,}55656$, $n_\beta = 1{,}57486$, $n_\gamma = 1{,}59228$ bei 13,9°. — $n_D^{20} = 1{,}5538$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_8O‹O''⌐$_8$		36,93	37,20	0,86	1,38
Gef.	I.	38,52	38,93	1,44	—
	II.	38,55	38,93	1,43	2,41
EM (Mittel)		+ 1,61	+ 1,73	+ 0,58	+ 1,03
EΣ	„	+ 1,18	+ 1,27	+ 67 %	+ 75 %

Anisaldehyd, $CH_3O.C_6H_4.CO.H$, 136,06.

Käuflicher Anisaldehyd wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt und dann im Wasserstoffstrom destilliert.

I. Siedepunkt nicht genau bestimmt. — $d_4^{12,8} = 1{,}1295$, daraus $d_4^{12,7} = 1{,}1296$. — $d_4^{20} = 1{,}122$. — $n_\alpha = 1{,}56811$, $n_D = 1{,}57632$, $n_\beta = 1{,}57304$ bei 12,8°. — $n_D^{20} = 1{,}5730$.

II. Siedep. = 247°. — $d_4^{12,8} = 1{,}1301$; daraus $d_4^{12,7} = 1{,}1302$. — $d_4^{20} = 1{,}123$. — $n_\alpha = 1{,}56784$, $n_D = 1{,}57641$, $n_\beta = 1{,}59764$ bei 12,7°. — $n_D^{20} = 1{,}5731$.

Aus den Beobachtungen von Rossel[2]) und von Perkin sen.[3]) berechnet sich $d_4^{20} = 1{,}121$.*

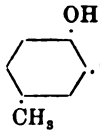
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für C_8H_8O‹O''⌐$_8$		36,93	37,20	0,86
Gef.	I.	39,41	39,88	1,68
	II.	39,37	39,86	1,68
EM (Mittel)		+ 2,46	+ 2,67	+ 0,82
EΣ	„	+ 1,81	+ 1,96	+ 95 %

[1]) Diese Annalen **286**, 6 (1895).

[2]) Diese Annalen **151**, 30 (1869).

[3]) Journ. chem. Soc. **69**, 1200 (1896).

Digitized by Google

p-Homosalicylaldehyd, (as. o-Oxy-m-toluylaldehyd)  136,06.

Aus p-Kresol, Chloroform und Natronlauge dargestellt und über die Bisulfitverbindung gereinigt. Schmelzp. 56°.[1])

$d_4^{19,2} = 1{,}0913$. — $n_\alpha = 1{,}53921$, $n_D = 1{,}54655$, $n_\beta = 1{,}56840$ bei 59,2°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_8O'O''$	36,81	37,08	0,86
Gef.	39,07	39,51	1,74
EM	+ 2,26	+ 2,43	+ 0,88
EΣ	+ 1,66	+ 1,79	+ 102 %

Methyläther des p-Homosalicylaldehyds, 150,08.

Aus dem Aldehyd mit Natronlauge und Dimethylsulfat dargestellt und in der üblichen Weise gereinigt.

Siedep.$_{12}$ = 130,2°. — $d_4^{19,2} = 1{,}0988$. — $d_4^{20} = 1{,}098$. — $n_\alpha = 1{,}54672$, $n_D = 1{,}55375$, $n_\beta = 1{,}57328$ bei 19,2°. — $n_D^{20} = 1{,}5534$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O'O''$	41,53	41,81	0,93
Gef.	43,30	43,76	1,72
EM	+ 1,77	+ 1,95	+ 0,79
EΣ	+ 1,18	+ 1,30	+ 85 %

B. Ketone.

o-Methylacetophenon, 134,08.

Die Substanz wurde durch trockne Destillation eines Gemisches von o-toluylsaurem und essigsaurem Calcium dargestelllt. Das rohe Keton wurde mit Wasserdampf übergetrieben, dann an Semicarbazid gebunden und schließlich aus dem durch Umkrystallisieren aus absolutem

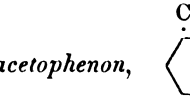
[1]) Vgl. Tiemann und Schotten, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 773 (1878).

Digitized by Google

Alkohol gereinigten Semicarbazon durch Erhitzen mit Oxalsäurelösung wieder in Freiheit gesetzt. Die Ausbeute war sehr gering, denn bei Verarbeitung von 50 g o-Toluylsäure betrug die Menge des vollkommen reinen Endproduktes nur etwa 2 g. Der Schmelzpunkt des *Semicarbazons* lag bei 203°, während Senderens[1]) 192° angibt.

Siedep.$_{17}$ = 92—93°. — $d_4^{13,0}$ = 1,0201; daraus $d_4^{12,75}$ = 1,0203. — d_4^{20} = 1,014; Klages[2]): 1,026. Senderens: 1,009*. — n_α = 1,52963, n_D = 1,53522, n_β = 1,54885, n_γ = 1,56134 bei 12,75°. — n_α^{20} = 1,5264. — n_D^{20} = 1,5320.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O''_3$	39,89	40,17	0,92	1,48
Gef.	40,57	40,93	1,22	2,01
EM	+ 0,68	+ 0,76	+ 0,30	+ 0,53
EΣ	+ 0,51	+ 0,57	+ 33 %	+ 36 %[3])

m-Methylacetophenon,  , 134,08.

Zur Herstellung dieser Verbindung verwandelte man zunächst m-Toluylaldehyd mit Grignardschem Reagens in das noch nicht beschriebene ***m-Toluylmethylcarbinol.*** Aus 15 g Aldehyd, 3,8 g Magnesium und 23 g Jodmethyl wurden 15,5 g reines Produkt erhalten.

Der Alkohol ist ein farbloses Öl, das unter 12 mm Druck bei 108,9—109,4° siedet.

0,2012 g gaben 0,5848 CO_2 und 0,1608 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O$	Gef.
C	79,4	79,3
H	8,9	8,9

$d_4^{15,2}$ = 0,9974; daraus $d_4^{15,35}$ = 0,9973. — d_4^{20} = 0,993. — n_α = 1,52262, n_D = 1,52635, n_β = 1,53740, n_γ = 1,54710 bei 15,35°. — n_D^{20} = 1,5243.

[1]) Bull. soc. chim. [4] **9**, 949 (1911).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1561 (1899).

[3]) Eykman (a. a. O.) fand an einem Präparat, das gleichfalls aus o-toluylsaurem Kalk dargestellt worden war: Siedep.$_5$ = 79°; d_4^{20} = 0,998*; n_α^{20} = 1,5227* (A.: 1,5264); M_α = 41,00*, $M_\beta - M_\alpha$ = 1,21*, $M_\gamma - M_\alpha$ = 1,97.

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}O'F_3$	41,40	41,69	0,92	1,47
Gef.	41,66	41,91	0,99	1,62
EM	+ 0,26	+ 0,22	+ 0,07	+ 0,15
EΣ	+ 0,19	+ 0,16	+ 8 %	+ 10 %

Die Exaltation des Zerstreuungsvermögens ist für ein Benzolderivat etwas gering, doch sind bei Alkoholen vielfach niedrige spektrochemische Werte beobachtet worden.

12,3 g Carbinol wurden mit 60,4 g Beckmannscher Mischung in bekannter Weise oxydiert, was rasch und glatt verlief. Das mit Wasserdampf übergetriebene Keton wurde über das *Semicarbazon* gereinigt. Auch von diesem Körper wurde der Schmelzpunkt höher gefunden, als Senderens angibt, nämlich bei 197—198°, statt bei 188°. Zur Reinigung war das Semicarbazon aus absolutem Alkohol umkrystallisiert worden.

Das *m-Methylacetophenon* siedet unter einem Druck von 12 mm bei 109°.

$d_4^{15,5} = 1{,}0106$; daraus $d_4^{15,3} = 1{,}0108$. — $d_4^{20} = 1{,}007$; Klages[1]): 0,986; Senderens[2]): 1,000*. — $n_\alpha = 1{,}52697$, $n_D = 1{,}53270$, $n_\beta = 1{,}54654$, $n_\gamma = 1{,}55946$ bei 15,3°. — $n_D^{20} = 1{,}5306$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O''_3$	39,89	40,17	0,92	1,48
Gef.	40,78	41,15	1,26	2,08
EM	+ 0,89	+ 0,98	+ 0,34	+ 0,60
EΣ	+ 0,66	+ 0,73	+ 37 %	+ 41 %

p-Propiotoluol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$, 148,10.

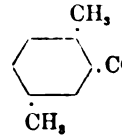
Die Substanz wurde nach der Vorschrift von Klages[3]) dargestellt und über das *Semicarbazon* — Schmelzp. 186,5°; Senderens[4]): 180° — gereinigt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1559 (1899).
[2]) a. a. O.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2252 (1902).
[4]) Centralbl. **1911** I, 728.

Digitized by Google

Siedep.$_{12}$ = 112—114°; Klages: Siedep.$_{24}$ = 125°. — $d_4^{20,65}$ = 0,9900; daraus $d_4^{20,75}$ = 0,9899. — d_4^{20} = 0,991; Klages: 0,983*; Senderens: 0,987*. — n_α = 1,52184, n_D = 1,52714, n_β = 1,54072, n_γ = 1,55289 bei 20,75°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{10}H_{12}O''F_3$	44,48	44,79	0,99	1,59
	Gef.	45,62	46,01	1,37	2,25
	EM	+ 1,14	+ 1,22	+ 0,38	+ 0,66
	EΣ	+ 0,77	+ 0,82	+ 38%	+ 42%

Aceto-p-xylol,  , 148,10.

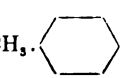
Wurde nach der Friedel-Craftsschen Methode dargestellt, durch Wasserdampf, mit dem es leicht flüchtig ist, übergetrieben und über das *Semicarbazon* gereinigt. Dieses krystallisiert aus Methylalkohol in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 168—169°.

0,1706 g gaben 31,0 ccm Stickgas bei 17° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{15}ON_3$	Gef.
N	20,5	20,7

Siedep.$_{13}$ = 107°. — $d_4^{18,45}$ = 0,9963; daraus $d_4^{18,55}$ = 0,9962. — d_4^{20} = 0,995; Claus[1]: 0,994*; Béhal und Auger[2]: 0,997*. — n_α = 1,52479, n_D = 1,53005, n_β = 1,54349, n_γ = 1,55550 bei 18,55°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{10}H_{12}O''F_3$	44,48	44,79	0,99	1,59
	Gef.	45,54	45,93	1,35	2,21
	EM	+ 1,06	+ 1,14	+ 0,36	+ 0,62
	EΣ	+ 0,72	+ 0,77	+ 36%	+ 39%

p-Isobutyrotoluol, CH_3.  .$CO.CH(CH_3)_2$, 162,11.

Wurde analog dargestellt. Da das Keton unter den gewöhnlichen Bedingungen nur schwer mit Semicarbazid reagiert, verzichtete man auf die Darstellung des Semi-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1857 (1885).

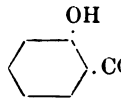
[2]) Bull. soc. chim [3] **9**, 702 (1893).

Digitized by Google

carbazons und trieb statt dessen vor der Destillation im Vakuum den Körper mit Wasserdampf über.

Siedep.$_{18}$ = 117—118°. — $d_4^{21,2}$ = 0,9681; daraus $d_4^{21,1}$ = 0,9682. — d_4^{20} = 0,969; Senderens[1]): 0,970*. — n_α = 1,51366, n_D = 1,51873, n_β = 1,53167, n_γ = 1,54352 bei 21,2°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{11}H_{14}O''F_3$	49,08	49,41	1,06	1,70
	Gef.	50,38	50,80	1,48	2,44
	EM	+ 1,30	+ 1,39	+ 0,42	+ 0,74
	EΣ	+ 0,80	+ 0,86	+ 40%	+ 44%

o-Oxyacetophenon,  , 136,06.

Der Körper wurde nach der bequemen Friesschen Methode[2]) gewonnen. Es wurden zwei verschiedene Präparate untersucht, von denen das zweite über das Semicarbazon gereinigt worden war.

I. Siedep.$_{17}$ = 106—107°. — $d_4^{20,8}$ = 1,1307; daraus $d_4^{21,3}$ = 1,1303. — d_4^{20} = 1,131. — n_α = 1,55061, n_D = 1,55797, n_β = 1,57821, n_γ = 1,59931 bei 21,3°. — n_D^{20} = 1,5586.

II. Siedep.$_{14}$ = 100°. — $d_4^{14,0}$ = 1,1378; daraus $d_4^{13,3}$ = 1,1380. — d_4^{20} = 1,131.[3]) — n_α = 1,55497, n_D = 1,56212, n_β = 1,58300 bei 13,8°. — n_D^{20} = 1,5593.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_8H_8O'O''F_3$	36,81	37,08	0,86	1,38
Gef.	I.	38,40	38,82	1,57	2,76
	II.	38,37	38,78	1,59	—
EM (Mittel)		+ 1,58	+ 1,72	+ 0,72	+ 1,38
EΣ	„	+ 1,16	+ 1,26	+ 84%	+ 100%[4])

[1]) a. a. O.

[2]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 215, Anm. (1910).

[3]) Die Angabe von Dunstan und Henry (Journ. chem. Soc. **75**, 68 [1899]; vgl. Beilst. Erg.-Bd. **3**, 103): d_4^{15} = 0,850 beruht zweifellos aufirgendeinem Fehler. Auch der dort angegebene Siedepunkt: Siedep.$_{34}$ = 160—165° kann nicht richtig sein.

[4]) Aus Eykmans Beobachtungen an einem Präparat von Tahara berechnen sich folgende Werte:

d_4^{20} = 1,128*; n_α^{20} = 1,5532* (A.: 1,5517); M_α = 38,58*; $M_\beta - M_\alpha$ = 1,57*.

Digitized by Google

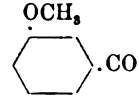
Methyläther des o-Oxyacetophenons, 150,08.

Wurde aus dem Oxyketon mit Dimethylsulfat hergestellt und einmal nach der Rektifikation im Vakuum, ein zweites Mal nach der Reinigung über das Semicarbazon — Schmelzp. 182—183° — und erneuter Destillation untersucht.

I. Siedep.$_{15}$ = 126,5°. — $d_4^{23,6}$ = 1,0850. — d_4^{20} = 1,088. — n_α = 1,53214, n_D = 1,53787, n_β = 1,55339, n_γ = 1,56792 bei 23,6°. — n_D^{20} = 1,5395.

II. Siedep.$_{18}$ = 131,2°. — $d_4^{23,6}$ = 1,0849; daraus $d_4^{23,5}$ = 1,0850. — d_4^{20} = 1,088. — n_α = 1,53201, n_D = 1,53787, n_β = 1,55331, n_γ = 1,58784 bei 23,5°. — n_D^{20} = 1,5395.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O''O''F_3$		41,43	41,81	0,93	1,50
Gef.	I.	42,88	43,26	1,42	2,38
	II.	42,87	43,26	1,42	2,38
EM (Mittel)		+ 1,34	+ 1,45	+ 0,49	+ 0,88
EΣ	„	+ 0,89	+ 0,97	+ 53%	+ 59%

m-Methoxyacetophenon,  , 150,08.

Acetophenon wurde nach der Vorschrift von v. Kostanecki und Tambor[1]) nitriert, das erhaltene m-Nitroderivat mit Schwefelammonium reduziert[2]) und die Base nach der Vorschrift von Rupe und v. Majewsky[3]) in das Oxyketon verwandelt. Die Ätherifizierung geschah mit Hilfe von Dimethylsulfat.

Siedep.$_{12}$ = 125—126°; Rupe und v. Majewski: Siedep.$_{12}$ = 128—129°. — $d_4^{15,35}$ = 1,0993. — d_4^{20} = 1,095. — n_α = 1,53693, n_D = 1,54313, n_β = 1,55829, n_γ = 1,57247 bei 15,35°. — n_D^{20} = 1,5410.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1691 (1901).

[2]) Rupe, Braun und v. Zembruski, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3523 (1901).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3407 (1900).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O'O''\overline{\Gamma}_8$	41,53	41,81	0,93	1,50
Gef.	42,63	43,04	1,40	2,32
EM	+ 1,10	+ 1,23	+ 0,47	+ 0,82
EΣ	+ 0,73	+ 0,82	+ 51%	+ 55%[1]

p-Methoxyacetophenon, $CH_3O.C_6H_4.CO.CH_3$, 150,08.

Ein vorhandenes Präparat wurde durch Umkrystallisieren aus Petroläther auf den richtigen Schmelzp. 38° bis 39°[2]) gebracht.

$d_4^{1,1} = 1,0818$; daraus $d_4^{1,3} = 1,0816$. — $n_\alpha = 1,53998$, $n_D = 1,54684$, $n_\beta = 1,56443$, $n_\gamma = 1,58094$ bei 41,3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O'O''\overline{\Gamma}_8$	41,53	41,81	0,93	1,50
Gef.	43,53	43,99	1,63	2,71
EM	+ 2,00	+ 2,18	+ 0,70	+ 1,21
EΣ	+ 1,33	+ 1,45	+ 75%	+ 81%[3])

o-Aceto-p-kresol, $CH_3.C_6H_3(OH).CO.CH_3$, 150,08.

Das Präparat war aus p-Kresolmethyläther, Acetylchlorid und Aluminumchlorid dargestellt worden. Schmelzp. 50°.[4])

$d_4^{53,0} = 1,0797$. — $n_\alpha = 1,53426$, $n_D = 1,54095$, $n_\beta = 1,56135$ bei 53,0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O'O''\overline{\Gamma}_8$	41,41	41,70	0,93
Gef.	43,23	43,68	1,81
EM	+ 1,82	+ 1,98	+ 88%
EΣ	+ 1,21	+ 1,32	+ 95%

[1]) Nach Eykman ist: $d_4^{20} = 1,093^*$; $n_\alpha^{20} = 1,5362^*$ (A.: 1,5348); $M_\alpha = 42,81^*$, $M_\beta - M_\alpha = 1,38$, $M_\gamma - M_\alpha = 2,31$.

[2]) Reychler, Bull. soc. chim. [3] **17**, 514 (1897).

[3]) Eykman fand an einem Präparat vom Schmelzp. 35°, das er bei 79,9° untersuchte: $M_\alpha = 43,76^*$, $M_\beta - M_\alpha = 1,62$, $M_\gamma - M_\alpha = 2,70^*$.

[4]) Vgl. diese Annalen **364**, 166 (1909).

Digitized by Google

Methyläther des o-Aceto-p-kresols, 164,10.

Mit Dimethylsulfat dargestellt, über das Semicarbazon gereinigt und im Vakuum destilliert.

Siedep.$_{14}$ 136—137°. — $d_4^{13,65}$ = 1,0694; daraus $d_4^{13,8}$ = 1,0693. — d_4^{20} = 1,064. — n_α = 1,53229, n_D = 1,53769, n_β = 1,55336, n_γ = 1,56802 bei 13,8°.

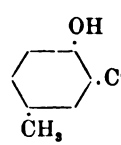
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O'O''$	46,12	46,43	1,01	1,61
Gef.	47,58	47,98	1,56	2,63
EM	+ 1,46	+ 1,55	+ 0,55	+ 1,02
EΣ	+ 0,89	+ 0,94	+ 54%	+ 63%

p-Propio-anisol, $CH_3O.C_6H_4.CO.C_2H_5$, 164,10.

Die nach der Vorschrift von Klages[1]) dargestellte Substanz wurde mit Wasserdampf übergetrieben und über das *Semicarbazon* — Schmelzp. 173°, entsprechend der Angabe von Wallach[2]) — gereinigt. Schmelzp. 25° bis 26°; Wallach[3]): 26—27°.

Siedep.$_{12}$ = 143—144°; Wallach: Siedep.$_{12}$ = 136—139°; Klages: Siedep.$_{14}$ = 148°. — $d_4^{16,15}$ = 1,0798; daraus $d_4^{16,25}$ = 1,0797. — d_4^{20} = 1,076. — n_α = 1,54213, n_D = 1,54837, n_β = 1,56477, n_γ = 1,57999 bei 16,25°. — n_D^{20} = 1,5467.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O'O''$	46,12	46,43	1,01	1,61
Gef.	47,84	48,30	1,65	2,74
EM	+ 1,72	+ 1,87	+ 0,64	+ 1,13
EΣ	+ 1,05	+ 1,14	+ 63%	+ 70%



o-Propio-p-kresol, $CH_3C_6H_3(OH).CO.C_2H_5$, 164,10.

Der Körper wurde zum Teil aus p-Kresolmethyläther und Propionylchlorid nach der Friedel-Craftsschen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2263 (1902).
[2]) Diese Annalen **332**, 325 (1904).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2715 (1895).

Digitized by Google

Methode, zum Teil aus dem Propionsäureester des p-Kresols nach dem Friesschen Verfahren dargestellt. Näheres darüber soll in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden. Das eine Präparat (I) wurde durch Behandlung mit Natronlauge von beigemengtem Methyläther befreit und im Vakuum rektifiziert; das andere (II) aus dem reinen Semicarbazon mit Schwefelsäure abgeschieden und darauf gleichfalls im Vakuum destilliert.

I. Siedep.$_{10,5}$ = 120—123°.[1]) — $d_4^{18,8}$ = 1,0823; daraus $d_4^{18,6}$ = 1,0825. — d_4^{20} = 1,077. — n_α = 1,54176, n_D = 1,54813, n_β = 1,56700, n_γ = 1,58625 bei 13,6°. — n_D^{20} = 1,5453.

II. Siedep.$_{11}$ = 123—124°. — $d_4^{14,0}$ = 1,0841; daraus $d_4^{18,8}$ = 1,0843. — d_4^{20} = 1,079. — n_α = 1,54211, n_D = 1,54852, n_β = 1,56760, n_γ = 1,58693 bei 13,8°. — n_D^{20} = 1,5457.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O'O''$	45,91	46,31	1,00	1,61
Gef. I.	47,69	48,16	1,83	3,20
Gef. II.	47,64	48,10	1,84	3,22
EM (Mittel)	+ 1,76	+ 1,82	+ 0,84	+ 1,60
EΣ „	+ 1,07	+ 1,11	+ 84%	+ 100%

Methyläther des o-Propio-p-kresols, 178,11.

Die zur Untersuchung dienenden Präparate hatte man in ätherischer Lösung mehrfach längere Zeit mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, um etwa beigemengtes freies Phenol vollkommen zu entfernen. Dann wurden sie im Vakuum rektifiziert. Von dem zweiten Präparat wurden zwei Fraktionen untersucht.

I. Siedep.$_{16-17}$ = 144,8—146,4°. — $d_4^{18,7}$ = 1,0486; daraus $d_4^{18,9}$ = 1,0484. — d_4^{20} = 1,047. — n_α = 1,52638, n_D = 1,53179, n_β = 1,54650, n_γ = 1,56045 bei 18,9°. — n_D^{20} = 1,5313.

IIa. Siedep.$_{10}$ = 133,5—134,5°. — $d_4^{18,9}$ = 1,0514. — d_4^{20} = 1,046. — n_α = 1,52782, n_D = 1,53294, n_β = 1,54776, n_γ = 1,56175 bei 13,9°. — n_D^{20} = 1,5302.

IIb. Siedep.$_{10}$ = 134,5—136°. — $d_4^{14,2}$ = 1,0497; daraus $d_4^{18,8}$ = 1,0501. — d_4^{20} = 1,045. — n_α = 1,52688, n_D = 1,53201, n_β = 1,54663, n_γ = 1,56047 bei 13,8°. — n_D^{20} = 1,5292.

[1]) An einem früher dargestellten Präparat [Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3892 (1903)] war Siedep.$_{11}$ = 135—140° gefunden worden.

Digitized by Google

Klages[1]) fand Siedep.$_{17}$ = 149—151° und d_4^{14} = 1,0523; woraus d_4^{20} = 1,047.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O{\cdot}O''$		50,72	51,05	1,08	1,72
Gef.	I.	52,18	52,62	1,65	2,79
	IIa.	52,15	52,57	1,64	2,77
	IIb.	52,14	52,56	1,62	2,74
EM (Mittel)		+ 1,44	+ 1,53	+ 0,56	+ 1,05
EΣ	„	+ 0,81	+ 0,86	+ 52%	+ 61%

p-Isobutyroanisol, $CH_3O.C_6H_4.CO.CH(CH_3)_2$, 178,11.

Dieses noch nicht beschriebene Keton wurde wie sein niederes Homologe dargestellt und gleichfalls mit Wasserdampf übergetrieben. Von einer Reinigung über das Semicarbazon wurde abgesehen, da sich dieses nur sehr langsam bildete.

0,2212 g gaben 0,6000 CO_2 und 0,1600 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$	Gef.
C	74,1	74,0
H	7,9	8,1

Siedep.$_{14}$ = 149—150°. — $d_4^{16,6}$ = 1,0498. — d_4^{20} = 1,047. — n_α = 1,53328, n_D = 1,53925, n_β = 1,55489, n_γ = 1,56926 bei 16,6°. — n_D^{20} = 1,5377.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O{\cdot}O''$	50,72	51,05	1,08	1,72
Gef.	52,68	53,17	1,77	2,93
EM	+ 1,96	+ 2,12	+ 0,69	+ 1,21
EΣ	+ 1,10	+ 1,19	+ 64%	+ 70%

o-Isobutyro-p-kresol, $CH_3.C_6H_3(OH).CO.CH(CH_3)_2$, 178,11.

Diese Verbindung, die samt ihrem Methyläther noch nicht bekannt war, wird nebst einigen Derivaten später

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3994 (1904).

Digitized by Google

an anderer Stelle beschrieben werden. Untersucht wurden zwei Proben, die beide aus sorgfältig gereinigten Präparaten des Semicarbazons mit Schwefelsäure hergestellt worden waren.

I. Siedep.$_{11}$ = 125,0—125,3°. — $d_4^{16,6}$ = 1,0460. — d_4^{20} = 1,043. — n_α = 1,53117, n_D = 1,53760, n_β = 1,55574, n_γ = 1,57467 bei 16,6°. — n_D^{20} = 1,5360.

II. Siedep.$_{763}$ = 250,5—251,5°; Siedep.$_{14}$ = 124—125°. — $d_4^{21,2}$ = 1,0426; daraus d_4^{18} = 1,0425. — d_4^{20} = 1,044. — n_α = 1,52912, n_D = 1,53550, n_β = 1,55364, n_γ = 1,57256 bei 21,3°. — n_D^{20} = 1,5361.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O'O''$		50,60	50,93	1,07	1,72
Gef.	I.	52,70	53,23	2,01	3,54
	II.	52,70	53,23	2,02	3,56
EM (Mittel)		+ 2,10	+ 2,30	+ 0,95	+ 1,83
EΣ	„	+ 1,18	+ 1,29	+ 89%	+ 106%

Methyläther des o-Isobutyro-p-kresols, 192,13.

Es wurde ein Präparat untersucht, das durch mehrfaches und andauerndes Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Natronlauge von nicht methyliertem Oxyketon befreit und dann im Vakuum rektifiziert worden war. Da während der Destillation der Druck sich plötzlich änderte, wurden die erste und die zweite Fraktion getrennt untersucht.

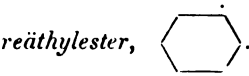
Ia. Siedep.$_{10}$ = 136—137,5°. — $d_4^{16,0}$ = 1,0237; daraus $d_4^{13,7}$ = 1,0240. — d_4^{20} = 1,018. — n_α = 1,51685, n_D = 1,52175, n_β = 1,53545, n_γ = 1,54811 bei 13,7°. — n_D^{20} = 1,5189.

Ib. Siedep.$_{25}$ = 155°. — $d_4^{16,2}$ = 1,0213; daraus $d_4^{13,7}$ = 1,0218. — d_4^{20} = 1,016. — n_α = 1,51644, n_D = 1,52110, n_β = 1,53460, n_γ = 1,54694 bei 13,7°. — n_D^{20} = 1,5183.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{16}O'O''$		55,32	55,67	1,15	1,84
Gef.	Ia.	56,75	57,20	1,71	2,85
	Ib.	56,83	57,27	1,67	2,80
EM (Mittel)		+ 1,47	+ 1,57	+ 0,54	+ 0,99
EΣ	„	+ 0,77	+ 0,82	+ 47%	+ 54%

Digitized by Google

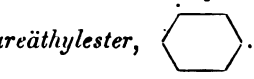
C. Ester.

o-Toluylsäureäthylester,  , 164,10.

Aus reiner o-Toluylsäure mit Alkohol und Schwefelsäure.

Siedep.$_{13}$ = 102—102,5°. — $d_4^{21,5}$ = 1,0325; daraus $d_4^{21,6}$ = 1,0324. — d_4^{20} = 1,034; Perkin sen.[1]): 1,034*. — n_α = 1,50229, n_D = 1,50699, n_β = 1,51849, n_γ = 1,52884 bei 21,6°. — n_D^{20} = 1,5077.

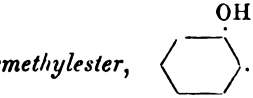
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O''O'''_2$	46,12	46,43	1,01	1,61
Gef.	46,92	47,30	1,28	2,09
EM	+ 0,80	+ 0,87	+ 0,27	+ 0,48
EΣ	+ 0,49	+ 0,53	+ 27 %	+ 30 %

m-Toluylsäureäthylester,  , 164,10.

Wurde wie die o-Verbindung dargestellt.

Siedep.$_{38}$ = 133°. — $d_4^{21,2}$ = 1,0265; daraus $d_4^{21,6}$ = 1,0261. — d_4^{20} = 1,028. — n_α = 1,50042, n_D = 1,50502, n_β = 1,51670, n_γ = 1,52718 bei 21,6°. — n_D^{20} = 1,5057.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O''O'''_2$	46,12	46,43	1,01	1,61
Gef.	47,07	47,44	1,29	2,11
EM	+ 0,95	+ 1,01	+ 0,28	+ 0,50
EΣ	+ 0,58	+ 0,62	+ 28 %	+ 31 %

Salicylsäuremethylester,  , 152,06.

Aus reiner Salicylsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.

Siedep.$_{11}$ = 101°. — $d_4^{18,5}$ = 1,1851; daraus $d_4^{18,1}$ = 1,1855. — d_4^{20} = 1,184; Perkin sen.[2]): 1,183*. — n_α = 1,53149, n_D = 1,53773, n_β = 1,55371, n_γ = 1,56921 bei 18,1°. — n_D^{20} = 1,5226.

---

[1]) Journ. chem. Soc. **69**, 1177 (1896).

[2]) Journ. chem. Soc. **69**, 1176 (1896).

Digitized by Google

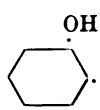
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_8O'O''O''']''_3$	38,45	38,72	0,87	1,40
Gef.	39,71	40,10	1,38	2,33
EM	+ 1,26	+ 1,38	+ 0,51	+ 0,93
EΣ	+ 0,83	+ 0,91	+ 59%	+ 66%

Methyläther des Salicylsäuremethylesters, 166,08.

Aus salicylsaurem Natrium und Dimethylsulfat nach der Vorschrift von Sachs und Herold.[1])

Siedep.$_{11}$ = 127—127,5°. — $d_4^{19,0}$ = 1,1571; daraus $d_4^{19,5}$ = 1,1566. — d_4^{20} = 1,156. — n_α = 1,52893, n_D = 1,53422, n_β = 1,54789, n_γ = 1,56029 bei 19,5°. — n_D^{20} = 1,5340.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O_2'O''']''_3$	43,17	43,46	0,95	1,52
Gef.	44,28	44,65	1,32	2,17
EM	+ 1,11	+ 1,19	+ 0,37	+ 0,65
EΣ	+ 0,67	+ 0,72	+ 39%	+ 43%



Salicylsäureäthylester, $C_6H_4(OH).CO.OC_2H_5$, 166,08.

Aus reiner Salicylsäure, absolutem Alkohol und Schwefelsäure.

Siedep.$_{12}$ = 107,5—108,5°. — $d_4^{14,4}$ = 1,1355. — d_4^{20} = 1,131; Perkin sen.[2]): 1,132*. — n_α = 1,51977, n_D = 1,52511, n_β = 1,54036, n_γ = 1,55466 bei 14,4°. — n_D^{20} = 1,5226.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O'O''O''']''_3$	43,05	43,34	0,94	1,51
Gef.	44,45	44,83	1,47	2,47
EM	+ 1,40	+ 1,49	+ 0,53	+ 0,96
EΣ	+ 0,84	+ 0,90	+ 56%	+ 64%

Methyläther des Salicylsäureäthylesters, 180,10.

Aus reiner o-Methoxybenzoesäure durch Veresterung mit Alkohol und Schwefelsäure gewonnen.

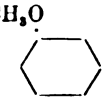
Siedep.$_{12}$ = 135—136°. — $d_4^{14,55}$ = 1,1156. — d_4^{20} = 1,111; Perkin sen.[2]): 1,111*. — n_α = 1,51913, n_D = 1,52379, n_β = 1,53694, n_γ = 1,54856 bei 14,55°. — n_D^{20} = 1,5213.

[1]) Ber. d. d chem. Ges. **40**, 2718 (1907).

[2]) a. a. O.

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O_2^{\cdot}O''$	47,76	48,07	1,02	1,63
Gef.	49,01	49,38	1,40	2,31
EM	+ 1,25	+ 1,31	+ 0,38	+ 0,68
EΣ	+ 0,69	+ 0,73	+ 37%	+ 42%

m-Methoxybenzoesäure-äthylester,  .$CO.OC_2H_5$, 180,10.

Analog aus reiner m-Methoxybenzoesäure dargestellt.

Siedep.$_{48,5}$ = 158–160°. — $d_4^{16,4}$ = 1,1032. — d_4^{20} = 1,099; Perkin sen.[1]): 1,100*. — n_α = 1,51195, n_D = 1,51697, n_β = 1,52955, n_γ = 1,54111 bei 16,4°. — n_D^{20} = 1,5154.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O_2^{\cdot}O''$	47,76	48,07	1,02	1,63
Gef.	48.98	49,39	1.41	2,33
EM	+ 1,22	+ 1,32	+ 0,39	+ 0,70
EΣ	+ 0,68	+ 0,73	+ 38%	+ 43%

Anissäureäthylester, $CH_3O.$ $.CO.OC_2H_5$, 180,10.

Aus reiner Anissäure wie das m-Derivat gewonnen.

Siedep.$_{13}$ = 136—137°. — $d_4^{16,4}$ = 1,1090; daraus $d_4^{16,3}$ = 1,1091. — d_4^{20} = 1,104; Perkin sen.[2]): 1,104*. — n_α = 1,52183, n_D = 1,52739, n_β = 1,54143, n_γ = 1,55436 bei 14,3°. — n_D^{20} = 1,5248.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O_2^{\cdot}O''$	47,76	48,07	1,02	1,63
Gef.	49,51	49,95	1,55	2,56
EM	+ 1,75	+ 1,88	+ 0,53	+ 0,93
EΣ	+ 0,97	+ 1,04	+ 52%	+ 57%

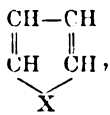
[1]) a. a. O., S. 1177.

[2]) a. a. O., S. 1176.

Digitized by Google

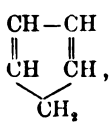
II. Zur Spektrochemie der heterocyclischen Verbindungen.

Es ist bekannt, daß man bei einer Reihe einfacher heterocyclischer Stammsubstanzen ganz unerwarteten optischen Anomalien begegnet ist. *Furan*, *Thiophen* und *Pyrrol* zeigen die Erscheinung der *optischen Depression*, während nach dem Bau ihrer Moleküle,



infolge der konjugierten Lage der beiden Doppelbindungen im Gegenteil Exaltationen zu erwarten wären.

So lange diese Anomalie nur bei den genannten Verbindungen und ihren nächsten Abkömmlingen nachgewiesen war, konnte man vermuten, daß die Natur des fremden Atoms im Ring in irgendeiner Weise die Ursache der merkwürdigen Erscheinung sei. Nachdem es sich aber herausgestellt hat[1]), daß auch das analog gebaute isocyclische *Cyclopentadien*,



in seinem spektrochemischen Verhalten sich jenen Substanzen anschließt, ist anzunehmen, daß das *zweifach ungesättigte fünfgliedrige Ringsystem* als solches die Ursache jener Depressionen bildet.

Danach liegt in der ganzen Erscheinung nichts anderes als ein Gegenstück zu der Spektrochemie der *Benzolderivate* vor, denn daß die drei konjugierten Doppelbindungen im Benzolring keine Exaltationen hervorrufen,

[1]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3077 (1912).

Digitized by Google

sondern sich optisch neutralisieren, ist im Grunde nicht weniger auffallend als die Depression in den fraglichen Fünfringen. Ja, man könnte sogar auf Grund unserer heutigen spektrochemischen Kenntnisse es als einen ebenso merkwürdigen wie glücklichen und folgenreichen Zufall bezeichnen, daß das Refraktionsäquivalent der Doppelbindungen im Benzolkern innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe ist wie dasjenige einer Doppelbindung in acyclischen Verbindungen. Denn im allgemeinen gilt heute die Regel, daß jede, durch einen bestimmten chemischen Charakter ausgezeichnete Körperklasse auch ihre besondere spektrochemische Eigenart besitzt, so daß Gesetzmäßigkeiten und Konstanten, die aus einem bestimmten Beobachtungsmaterial abgeleitet worden sind, nicht ohne weiteres auf Angehörige ganz anderer Körpergruppen übertragen werden dürfen.

Was bei jenen fünfgliedrigen Ringsystemen zunächst als unerklärliche Anomalie erschien, ist daher in Wirklichkeit nur ein Ausdruck dafür, daß die Valenzen der an der Ringbildung beteiligten Atome ähnlich wie im Sechsring des Benzols eine Neutralisation erfahren haben, nur von etwas anderer Art; man könnte von einer „Überneutralisation“ sprechen, wenn dieser Ausdruck nicht falsche Vorstellungen erwecken könnte. Daß es sich tatsächlich um analoge Erscheinungen handelt, geht am deutlichsten daraus hervor, daß im einen wie im anderen Fall, im ungesättigten Sechsring wie im ungesättigten Fünfring, die Neutralisation mehr oder weniger aufgehoben wird, sobald durch Substitution irgendwelcher Art das in den Stammsubstanzen vorhandene Gleichgewicht gestört wird. Bei den Benzolderivaten treten dabei naturgemäß sofort Exaltationen auf; bei den Körpern mit fünfgliedrigen Ringen nehmen entsprechend die Depressionen zuerst ab, um bei stärker wirkenden Substituenten, d. h. solchen, die mit einer Doppelbindung des Kerns eine aktuelle Konjugation bilden können, in das Gegenteil überzugehen.

Digitized by Google

Beispiele hierfür sind bereits von Brühl[1]) und von Eisenlohr[2]) zusammengestellt worden, doch lassen sich aus ihren Tabellen nur die Exaltationen der *molekularen* Refraktion und Dispersion entnehmen. Ich gebe daher im folgenden eine Übersicht über die für Vergleichszwecke geeigneteren „spezifischen Exaltationen" ($E\Sigma$-Werte) einer Anzahl hierher gehörender Verbindungen, lasse jedoch stickstoffhaltige Verbindungen fort. Wo mehrere Bestimmungsreihen vorlagen, sind die Mittelwerte eingesetzt worden. Eigene Kontrollbestimmungen habe ich nur am *Furan* und am *α,α-Dimethylfuran* ausgeführt, die im experimentellen Teil wiedergegeben sind. Für die übrigen Verbindungen möge der Hinweis auf die Literaturstellen genügen, wo die Originalzahlen zu finden sind. Bemerkt sei noch, daß die in der Literatur angegebenen, mit den früheren Atomrefraktionen berechneten „theoretischen" Werte mit den Eisenlohrschen Refraktionsäquivalenten umgerechnet worden sind.

Tabelle I.

Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	Literatur
1		−0,45	−0,47	+ 2%	+ 4%	Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3078 (1912).
2	$CH_2.OH$	−0,97	−1,10	− 8%	− 8%	Nasini u. Carrara, Gazz. **24**, I. 278 (1894); exper. Teil.
3	CH_3	−0,39	−0,42	[+29][3])	+ 2	Gennari, (Gazz. **24**, I, 253 1894).
4	CH_3	−0,19	−0,19	+ 5	+ 5	Nasini u. Carrara, a. a. O.; exper. Teil.

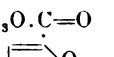
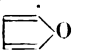
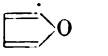
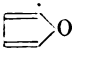
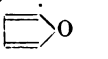
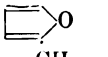
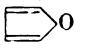
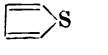
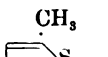
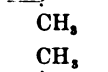
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1157ff. (1907).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3205 (1911).

[3]) Der zugrunde liegende in der Literatur angegebene Wert von n_β ist offenbar unrichtig.

Digitized by Google

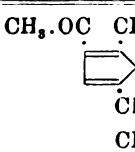
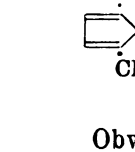
Tabelle I. (Fortsetzung).

Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	Literatur
5		+0,56	+0,60	+43	+ 48 %	Gennari, a. a. O., Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3680 (1911).
6		+0,60	+0,72	[+56][1]	+ 46	Gennari, a. a. O.
7		+0,59	+0,63	+38	+ 42	„
8		+0,55	+0,59	+38	—	„
9		+0,59	+0,62	+34	—	„
10		+0,42	+0,43	—	+ 20	Brühl, J. pr. [2] **50**, 143 (1894).
11		+1,54	+1,69	+95	+ 110	Brühl, diese Annalen **235**, 7 (1886).
12		−1,30	−1,31	− 3%	−4 %	Nasini u. Scala, Rend. Acc. dei Linc. **1886**, 621; Knops, diese Annalen **248**, 204 (1888); Brühl, Zeitschr. phys. Chem. **22**, 392 (1897).
13		−0,44	−0,41	+ 8	+8	Nasini u. Carrara, a. a. O.
14		—	−0,39	—	—	Grischkewitsch-Trochimowski, Zentr. **1911**, II, 1239.

[1]) Der zugrunde liegende in der Literatur angegebene Wert von n_β ist offenbar unrichtig.

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Formel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$	Literatur
15		—	+0,25	—	—	Silberfarb, Centralbl. **1914**, I, 1663.
16		—	+0,99	—	—	Grischkewitsch-Trochimowski, a. a. O.

Obwohl das in der Tabelle enthaltene Material ziemlich bunt zusammengewürfelt ist, da es an systematischen spektrochemischen Untersuchungen über die verschiedenen Gruppen dieser und anderer heterocyclischer Verbindungen noch fehlt, ist doch die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit deutlich erkennbar. Ferner sieht man ohne weiteres, daß die Depressionen bei den verschiedenen Stammsubstanzen, namentlich im Brechungsvermögen, recht ungleich sind; daß also die einzelnen Ringsysteme optisch einander zwar ähnlich, aber nicht gleichwertig sind.

Auf Einzelheiten einzugehen, wäre verfrüht; nur auf einen sehr bemerkenswerten Punkt sei noch hingewiesen. Tritt in das optisch neutrale System des *Benzols* eine Gruppe CO.OR, so ist deren exaltierende Wirkung verhältnismäßig geringfügig, denn die Normalwerte der Exaltationen für einfache aromatische Säureester, wie die *Benzoesäureester*, sind $E\Sigma$-Refr. = + 0,5 und $E\Sigma$-Disp. = + 20 Proz. Dagegen sind die Überschüsse im Brechungsvermögen und noch weit mehr im Zerstreuungsvermögen bei den verschiedenen *Brenzschleimsäureestern* (Nr. 5—9) größer, obwohl das *Furan* selber starke Depressionen aufweist.

Noch auffallender tritt die gleiche Erscheinung bei den *Aldehyden* zutage, denn die spezifischen Exaltationen des *Benzaldehyds*: $E\Sigma$-Refr. = + 1,0 und $E\Sigma$-Disp. =

Digitized by Google

+ 47 Proz. werden von denen des *Furfurols* (Nr. 11) um das $1^1/_2$—2fache übertroffen.

Auch bei den *Thiophenderivaten* scheinen die Verhältnisse ähnlich zu liegen, denn der *α,α-Methylthiophenaldehyd* (Nr. 16) besitzt den gleichen Wert von $E\Sigma_D$ wie der *Benzaldehyd*, obwohl das Thiophen eine spezifische Depression von nicht weniger als — 1,31, berechnet für die D-Linie, aufweist.

Soweit man nach diesen wenigen Beispielen urteilen kann, ruft also eine „aktuelle" Konjugation in diesen fünfgliedrigen Ringsystemen ganz besonders starke spektrochemische Wirkungen hervor, doch ist dies noch an einem umfänglicheren Material zu prüfen.

Etwas eingehender habe ich mich mit den *Benzoderivaten* des *Furfurans* und Thiophens: dem *Cumaron* und *Thionaphthen* nebst ihren Abkömmlingen beschäftigt, da, wie bereits in der Einleitung bemerkt, chemische Untersuchungen in der Gruppe des Cumaranons dies wünschenswert machten.

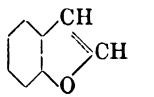
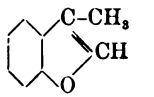
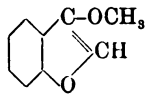
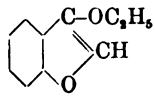
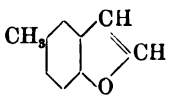
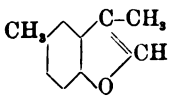
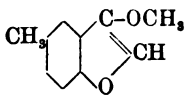
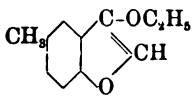
Bereits Stoermer hat in seinen ausgedehnten und verdienstvollen Arbeiten über das Cumarongebiet Bestimmungen von Dichte und Brechungsindex n_D einer großen Zahl — über 20 — einfacher Cumaronderivate mitgeteilt. Ich habe daher zunächst dieses gesamte Material neu berechnet und weiter bearbeitet, um zu sehen, ob sich aus ihm bestimmte Gesetzmäßigkeiten ableiten lassen. Dabei stellte sich leider heraus, daß die Beobachtungen ungleichwertig waren und zum großen Teil den strengen Anforderungen, die für spektrochemische Zwecke gestellt werden müssen, nicht genügten. Es soll damit durchaus kein Tadel ausgesprochen werden, denn da die Cumarone zur Polymerisation neigen, manche Präparate wegen ihrer geringen Menge nicht vollkommen gereinigt werden konnten, und schließlich die einzelnen Bestimmungen von wechselnden Beobachtern ausgeführt wurden, die nicht besonders auf die in Frage kommenden Methoden eingeübt waren, wäre es im Gegenteil sehr

Digitized by Google

wunderbar, wenn trotz dieser Schwierigkeiten alle Beobachtungen einwandfrei ausgefallen wären.[1]) Etwa die

Tabelle II.

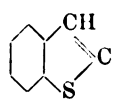
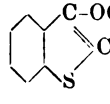
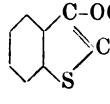
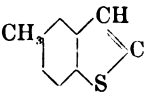
Cumaron- und Thionaphthenderivate.

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		1,094	1,5665	+0,55	+0,59	+31 %	+35 %
2		1,056	1,5541	+0,68	+0,72	+33	+36
3		1,144	1,5586	+0,62	+0,68	+39	+42
4		1,104	1,5468	+0,64	+0,69	+38	+41
5		1,060	1,5567	+0,70	+0,75	+34	+38
6		1,036	1,5494	+0,71	+0,77	+36	+39
7		1,112	1,5523	+0,72	+0,78	+41	+44
8		1,079	1,5424	+0,71	+0,76	+40	+44
	Mittel	—	—	+0,67	+0,72	+37 %	+40 %

[1]) Dies gilt übrigens ziemlich allgemein für solche chemische Untersuchungen, bei denen nicht besonderer Wert auf die möglichst genaue Ermittelung der physikalischen Eigenschaften von Verbindungen gelegt wird, sondern diese Konstanten mehr oder weniger beiläufig bestimmt werden.

Digitized by Google

Tabelle II (Fortsetzung).

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
9		1,165	1,6405	+0,60	+0,68	+38 %	+39 %
10		1,203	1,6248	+0,58	+0,64	+45	—
11		1,157	1,6040	+0,62	+0,70	+44	+47
12		1,113	1,6155	+0,67	+0,74	+36	+39
	Mittel	—	—	+0,62	+0,69	+41 %	+42 %

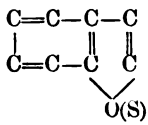
Hälfte des Materials darf mit ziemlicher Sicherheit als zuverlässig bezeichnet werden und könnte daher an sich Verwertung finden. Es erscheint aber mißlich, eine Auswahl zu treffen, da sie den Eindruck der Willkür erwecken könnte, denn bei den Werten von Molrefraktionen, die als unrichtig anzusehen sind, läßt sich ohne experimentelle Nachprüfung nur in vereinzelten Fällen die Fehlerquelle mit einiger Wahrscheinlichkeit nachweisen.

Ich verzichte daher bis auf weiteres auf die Benutzung dieses Materials und beschränke mich auf die Beobachtungen, die von mir und meinen Mitarbeitern an einer kleineren, nach besonderen Gesichtspunkten ausgewählten Zahl von Verbindungen gesammelt worden sind. Soweit diese Körper auch von Stoermer untersucht worden sind, werden die betreffenden Bestimmungen im experimentellen Teil zum Vergleich mitangeführt werden. Bei der Berechnung der Zahlen von Tabelle II sind sie jedoch nicht berücksichtigt worden.

Digitized by Google

Optische Bestimmungen über *Thionaphthen*derivate liegen in der Literatur noch nicht vor. Ich habe mich zunächst mit der Untersuchung der vier in Tabelle II verzeichneten Verbindungen begnügt, da die erhaltenen Ergebnisse eine weitere Ausdehnung dieser Versuche zunächst nicht nötig machen.

Daß die Cumaron- und Thionaphthenderivate Exaltationen aufweisen würden, war von vornherein zu erwarten, da sie als Bisubstitutionsprodukte des Furans und Thiophens mit aktuellen Konjugationen:



aufgefaßt werden können, doch ließ sich nichts über den wahrscheinlichen absoluten Wert dieser Exaltationen voraussagen. Die Tabelle zeigt, daß sie sich in mäßigen Grenzen halten. Das wird besonders deutlich, wenn man die Verbindungen mit dem *Naphthalin* und dessen Derivaten vergleicht, die weit höhere Exaltationen besitzen. Aber auch hinter den *Styrolen* bleiben die Cumarone und Thionaphthene in dieser Beziehung zurück. Der Furan- und Thiophenring macht mithin auch in diesen bicyclischen Substanzen seine spektrochemische Eigenart in ausgesprochener Weise geltend.

Während *Furan* und *Thiophen* sich trotz ihres optisch gleichartigen Grundcharakters durch die verschiedene Größe ihrer Depressionen voneinander unterscheiden, stimmen die $E\Sigma$-Werte bei den beiden bicyclischen Stammsubstanzen und ebenso bei ihren bisher untersuchten Derivaten fast innerhalb der Fehlergrenze überein; nur sind durchschnittlich die Überschüsse im Zerstreuungsvermögen bei den Thiophenkörpern um eine Kleinigkeit größer.

Spektrochemisch am bemerkenswertesten ist jedoch die *geringe Wirkung,* man möchte fast sagen *die Wirkungslosigkeit der störenden Substituenten*, die sich in den Zahlen

Digitized by Google

der Tabelle ausprägt. Die Höhe der Exaltationen schwankt innerhalb überraschend enger Grenzen, wie am besten ein Vergleich der Einzelwerte mit den Durchschnittszahlen erkennen läßt. Daß die Konstanten der *im Benzolkern methylierten Verbindungen* von denen ihrer Stammsubstanzen im allgemeinen nur ganz geringfügig nach oben hin abweichen, ist allerdings nicht wunderbar. Denn in jenen Substanzen befindet sich das Methyl stets in *meta*-Stellung zu der ungesättigten „Seitenkette", in der es auch in reinen Benzolderivaten, wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde, kaum einen Einfluß ausübt.

Daß aber auch ein *β-ständiges Methyl* oder *Alkoxyl* sich ebenso verhält, ist etwas Neues. Jene Substituenten bilden nämlich eine Störung einer aktuellen Konjugation, sollten also nach der bekannten allgemeinen Regel die Exaltationen herabsetzen. So ist es auch bei den *Styrolen*, die man als nächstliegende Beispiele heranziehen kann, denn die spezifischen Exaltationen von Angehörigen der beiden Körpergruppen $C_6H_5.CH:CH.R$ und $C_6H_5.C(R):CH_2$ verhalten sich etwa wie 3:2.

Als vor etwa vier Jahren die ersten Beobachtungen dieser Art gemacht wurden, hatte es den Anschein, als ob sie im Widerspruch zu den Grundlagen der quantitativen Spektrochemie ständen. Nach den inzwischen gesammelten Erfahrungen ist dies jedoch nicht der Fall, denn man hat erkannt, daß der Eintritt eines Alkyls oder eines ähnlichen Substituenten in eine Konjugation je nach der Natur des Systems die optischen Exaltationen in verschiedenem Sinne ändern kann. In dem Typus der *β-Alkyl-* und *β-Alkoxyl-cumarone* und *-thiophene* liegt nun offenbar ein interessanter Grenzfall vor, bei dem sich zwei entgegengesetzte Wirkungen praktisch das Gleichgewicht halten. Wie oben auseinandergesetzt, bewahrt auch in diesen bicylischen Substanzen der fünfgliedrige Ring seinen besonderen Charakter, d. h. die Valenzen der ihn bildenden Elemente stehen in einem Gleichgewicht, das in spektrochemischem Sinn, wenn man so sagen darf,

Digitized by Google

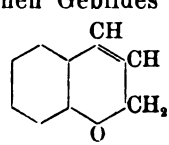
negativ, d. h. deprimierend wirkt. Wie bei den einkernigen Verbindungen, wirkt daher die durch den Eintritt eines Substituenten erfolgte Störung des Gleichgewichtes *positiv*, d. h. im Sinne einer Erhöhung der spezifischen Refraktion und Dispersion. Da aber gleichzeitig derselbe Substituent eine aktuelle Konjugation zwischen dem Benzolring und dem anderen Ring stört, wird er umgekehrt deprimierend wirken, so daß nur die Differenz der beiden Einflüsse übrig bleibt, die in diesem besonderen Fall ungefähr gleich Null ist. Dabei ist angenommen, daß die durch die beiden Formeln

ausgedrückten Zustände sich in immerwährendem Wechsel folgen oder in irgendeinem Gleichgewichtsverhältnis nebeneinander vorhanden sind.

Falls diese Anschauung das Richtige trifft, ist zu erwarten, daß sich durch Änderung der Natur von R, vielleicht auch durch Einführung gewisser Substituenten in den Benzolkern, bestimmte spektrochemische Effekte erzielen lassen. Versuche in dieser Richtung sind für später in Aussicht genommen; auch sollen, wenn möglich, die entsprechenden α- und α,β-Derivate optisch untersucht werden.

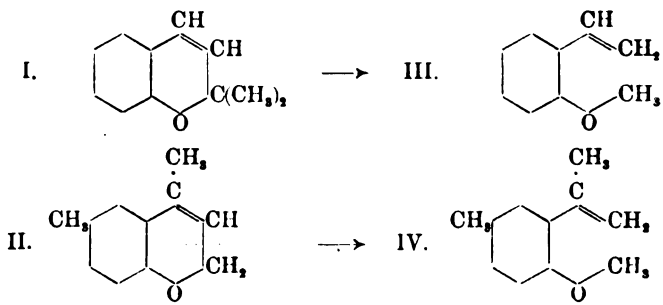
Doch kann schon jetzt eine Tatsache angeführt werden, die zugunsten jener Auffassung spricht und jedenfalls beweist, daß die Wirkungslosigkeit eines störenden Alkyls nicht etwa auch in beliebigen anderen zweikernigen heterocyclischen Substanzen wiederkehrt.

Erweitert man den Furanring im Cumaron durch ein Kohlenstoffatom, so kann in der sauerstoffhaltigen Hälfte des entstandenen Gebildes



Digitized by Google

nicht mehr derselbe Ausgleich der Valenzen vorhanden sein, wie im Cumaron; vielmehr wird anzunehmen sein, daß der teilweise hydrierte sauerstoffhaltige Ring, ähnlich wie andere hydroaromatische Ringsysteme, in seinen rein chemischen wie spektrochemischen Eigenschaften aliphatischen Charakter zeigen wird. Daher sollte in dieser Substanz der Eintritt eines Methyls an gleicher Stelle die normale Wirkung, d. h. eine Herabsetzung der Exaltationen zur Folge haben, etwa wie in den *Styrolen*. Da jener Stammkörper und das erforderliche Methylderivat nicht bekannt sind, habe ich an Stelle des ersten das von Houben[1]) dargestellte *2,2-Dimethylchromen* (I) und das kürzlich von Krollpfeiffer und mir[2]) gewonnene *4,6-Dimethylchromen* (II) optisch untersucht. Als Vergleichssubstanzen dienen ferner die *Methyläther* des *o-Oxystyrols* (III) und des *1',5-Dimethyl-2-oxystyrols* (IV).



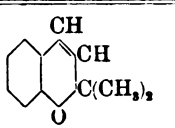
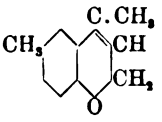
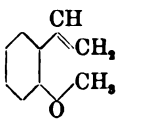
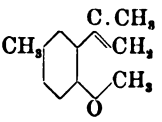
In nebenstehender Tabelle III sind die spezifischen Exaltationen dieser vier Verbindungen zusammengestellt.

Die Refraktionswerte stehen durchaus in dem erwarteten Verhältnis zueinander, denn sowohl bei der bicyclischen, wie bei der monocyclischen Substanz vermindert das „störende" Methyl die Exaltation, und zwar in annähernd gleichem Maße. Das Verhältnis der Dispersionswerte stimmt weniger überein. Während bei den Styrolderivaten eine kräftige Herabsetzung des Zer-

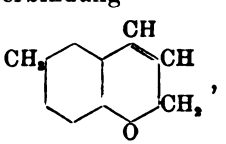
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 494 (1904).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2591 (1914).

Digitized by Google

Tabelle III.

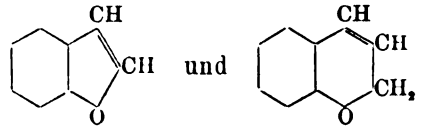
Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		+ 1,15	+ 1,24	+ 54 %	+ 59 %
2		+ 0,86	+ 0,93	+ 47	+ 53
3		+ 1,12	+ 1,21	+ 57 %	+ 64 %
4		+ 0,78	+ 0,82	+ 32	+ 36

streuungsvermögens zu verzeichnen ist, wird der Dispersionsüberschuß bei dem Chromenderivat nur unbedeutend verringert. Es ist jedoch dabei zu bemerken, daß erstens ganz allgemein die *zahlenmäßigen* Beziehungen zwischen Dispersionswerten weniger scharf und regelmäßig sind als bei den Refraktionswerten und größere Schwankungen nicht selten sind. Zweitens aber sind die beiden Chromene, die mangels anderen Materials hier gewählt wurden, nicht streng miteinander vergleichbar. Denn das eine Isomere enthält im Molekül ein *gem.*-Dimethyl, also eine Gruppe, die in der Regel die spektrochemischen Konstanten, vor allem Exaltationen, herabsetzt. Aller Wahrscheinlichkeit nach werden daher die Exaltationen der Verbindung



Digitized by Google

die die richtige Vergleichssubstanz wäre, sowohl im Brechungs- wie im Zerstreuungsvermögen höher sein als die des *gem.*-Dimethylderivates, wodurch der störende Effekt des Methyls noch schärfer zum Ausdruck kommen würde. Indessen genügt auch das vorliegende Ergebnis, um zu beweisen, daß die Systeme



wie zu erwarten war, einen spektrochemisch ungleichartigen Charakter besitzen, und demgemäß Substituenten, die an das am Benzolkern haftende Kohlenstoffatom treten, eine verschiedene Wirkung hervorrufen.

Neben den Cumaronen wurden auch *Ester* von *Cumarilsäuren* optisch untersucht. Einen Überblick hierüber gibt die nebenstehende Tabelle.

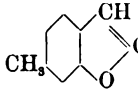
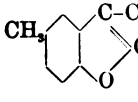
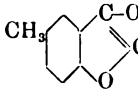
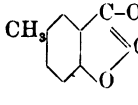
Eine theoretische Vorhersage über das spektrochemische Verhalten dieser komplizierten Verbindungen war auf Grund der bisherigen Erfahrungen nicht möglich. Nur konnten mit einiger Wahrscheinlichkeit starke Exaltationen erwartet werden, da die Cumarilsäureester in ihrem Bau an die Ester der Zimtsäuren erinnern, die durch besonders hohes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen ausgezeichnet sind.

Daß dies zutrifft, lehrt ein Blick auf die Tabelle. Weiter aber erkennt man, daß auch bei diesen Substanzen von einem störenden Einfluß eines Substituenten in β-Stellung nichts zu merken ist. Die $E\Sigma$-Werte weisen zwar etwas größere Schwankungen auf als bei den Cumaronen, aber dies ist bei stark exaltierten Verbindungen fast immer der Fall, und kein einziger Wert weicht in auffallender Weise vom Durchschnittswert ab. Soweit man überhaupt von einem Einfluß des β-ständigen Substituenten sprechen kann, scheint dieser eher nach der positiven Seite hin gerichtet zu sein, also auf eine weitere Aufhebung des im Furanring ursprünglich vor-

Digitized by Google

Tabelle IV.

Ester von Cumarilsäuren.

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
1		1,174	1,5674	+1,47	+1,58	+ 81 %	+ 91 %
2		—	—	+1,61	+1,73	+ 81	+ 86
3		—	—	+1,77	+1,89	+ 97	—
4		1,162	1,5567	+1,52	+1,64	+ 91	+101
5		—	—	+1,81	+1,9?	+ 98	+108
6		—	—	+1,67	+1,80	+ 87	+ 96
7		1,174	1,5645	+1,61	+1,73	+ 96	+108
8		—	—	+1,89	+2,02	+ 98	+110
	Mittel	—	—	+1,67	+1,79	+ 91 %	+100 %

handenen Neutralisationszustandes der Valenzen hinzudeuten, deren Effekt stärker ist als der Einfluß der Störung. Doch läßt sich im einzelnen darüber zurzeit noch nichts Sicheres sagen, da dazu unsere Kenntnis über das spektrochemische Verhalten einfacher Furanderivate noch zu lückenhaft ist.

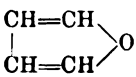
Digitized by Google

Es mögen daher fürs erste diese tatsächlichen Feststellungen genügen. Zahlreiche Einzelfragen bleiben noch offen, aber ein gewisser Einblick in die besondere spektrochemische Art einfacherer und komplizierterer Furan- und Thiophenkörper ist bereits gewonnen.

Experimenteller Teil.

Das Material ist in folgende Gruppen eingeteilt: *Furfurane* und *Cumarone*, *Ester* von *Cumarilsäuren*, *Thionaphthene*. Innerhalb der Gruppen sind die Verbindungen, wie in der vorhergehenden Arbeit, erst nach der Zahl der Sauerstoffatome und dann nach dem Molekulargewicht geordnet. Für einzelne Verbindungen, die schon früher beschrieben worden sind, werden hier nur die noch nicht veröffentlichten Konstanten mitgeteilt. Die Bestimmungen an den in dieser Arbeit erwähnten *Chromenen* und *Oxystyrolen* werden mit den Daten ähnlicher Körper in einer späteren Arbeit zusammengestellt werden.

I. Furfurane und Cumarone.

Furfuran,  , 68,03.

Ein Präparat (I) dieses Körpers wurde nach dem ebenso bequemen wie ausgiebigen Verfahren von Freundler[1]) durch Erhitzen von Brenzschleimsäure im Rohr auf etwa 270° dargestellt. Die ganze Menge ging bei ungefähr 31° über. Die unter II aufgeführten Werte berechnen sich aus den Beobachtungen von Nasini und Carrara.[2])

I. $d_4^{9,4} = 0{,}9371$; daraus $d_4^{0,0} = 0{,}9366$. — $n_\alpha = 1{,}41837$, $n_D = 1{,}42157$, $n_\beta = 1{,}42967$, $n_\gamma = 1{,}43668$ bei 20,0°.

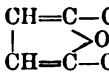
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_4H_4O		19,03	19,18	0,48	0,76
Gef.	I.	18,31	18,43	0,43	0,70
	II.	18,43	—	0,44	0,70
EM (Mittel)		− 0,66	− 0,75	− 0,04	− 0,06
EΣ	„	− 0,97	− 1,10	− 8 %	− 8 %

[1]) Compt. rend. **124**, 1157 (1897).

[2]) Gazz. **24**, I 278 (1894).

Digitized by Google

Die Molrefraktionen und -dispersionen stimmen befriedigend überein; nicht dagegen die Werte für Dichte und Brechungsindex, denn aus den von Nasini und Carrara gefundenen Daten ergeben sich $d_4^{20} = 0{,}910$ und $n_\alpha^{20} = 1{,}4078$, also erheblich *kleinere* Werte.

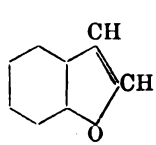
α,α-Dimethylfurfuran,  96,06.

Das nach der Vorschrift von Dietrich und Paal[1]) aus Acetonylaceton gewonnene Präparat (I) siedete bei 93—94°. Nasini und Carrara[2]) fanden $\text{Siedep.}_{764} =$ 92,8—93,2°. Die Werte unter II sind aus den von den genannten Forschern gegebenen Daten berechnet.

I. $d_4^{20,1} = 0{,}8883$; daraus $d_4^{21,6} = 0{,}8871$. — $d_4^{20} = 0{,}888$. — $n_\alpha = 1{,}43173$, $n_D = 1{,}43508$, $n_\beta = 1{,}44313$, $n_\gamma = 1{,}45008$ bei 21,6°. — $n_D^{20} = 1{,}4363$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_3OF		28,23	28,42	0,62	0,99
Gef.	I.	28,08	28,27	0,65	1,04
	II.	28,02	28,20	0,65	1,04
EM (Mittel)		− 0,18	− 0,18	+ 0,03	+ 0,05
$E\Sigma$	„	− 0,19	− 0,19	+ 5 %	+ 5 %

Wiederum ist gute Übereinstimmung in den Molrefraktionen und -dispersionen vorhanden, dagegen nicht in den Angaben über Dichte und Brechungsindex, denn in diesem Falle berechnen sich aus den Beobachtungen von Nasini und Carrara die wesentlich *höheren* Werte $d_4^{20} = 0{,}901$ und $n_D^{20} = 1{,}4407$.

Cumaron,  118,05.

Zuerst wurde ein Sammlungspräparat untersucht, das vermutlich aus Steinkohlenteer hergestellt worden war. Die Dichte einer frisch destillierten Probe betrug:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1085 (1887).

[2]) a. a. O., S. 271.

Digitized by Google

$d_4^{17,6} = 1{,}0748$, oder $d_4^{20} = 1{,}073$. Dieser Wert stimmt gut mit den Beobachtungen von Perkin sen.[1]) überein, der an einem Präparat, das sicher dem Steinkohlenteer entstammte, $d_{15}^{15} = 1{,}0776$ und $d_{25}^{25} = 1{,}0705$ fand, woraus sich $d_4^{20} = 1{,}072$ berechnet. Dagegen beobachteten Kraemer und Spilker[2]) an einer Probe, die durch Reduktion von Bromcumaron gewonnen worden war, die wesentlich höhere Dichte $d^{15} = 1{,}090$ und 1,088, oder $d_4^{20} = 1{,}083$. Einen noch höheren Wert: $d_4^{16,3} = 1{,}09714$ oder $d_4^{20} = 1{,}094$ fand Gennari[3]) an einem Präparat, das er nach Rössing[4]) aus o-Aldehydophenoxyessigsäure dargestellt hatte.

Eine Nachprüfung, zu der ein Präparat aus reiner Cumarilsäure verwendet wurde, bestätigt diese Angabe, denn die Dichte dieses Produktes war $d_4^{22,7} = 1{,}0913$ oder $d_4^{20} = 1{,}094$.

Cumaron, das direkt aus Teer gewonnen worden ist, wird wohl regelmäßig Beimengungen von Kohlenwasserstoffen enthalten, die seine Dichte herabdrücken. Für die von Kraemer und Spilker untersuchte Probe käme als mögliche Verunreinigung das gleichfalls spezifisch leichtere *Cumaran* in Frage, da nach Angabe jener Autoren das Brom aus dem Bromcumaron nur langsam herausgenommen wird, und daher die alkoholische Lösung des Cumarons lange in der Siedehitze mit Natriumamalgam behandelt werden mußte. Dagegen liegt kein Anlaß vor, an der Einheitlichkeit des nach der Rössingschen Methode oder aus Cumarilsäure erhaltenen Cumarons zu zweifeln; die an diesen Präparaten beobachteten Konstanten dürfen daher als zuverlässig betrachtet werden.

Unter I sind die neuen Daten verzeichnet; unter II die Werte, die sich aus den Gennarischen Beobachtungen berechnen.

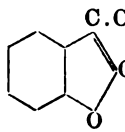
---

[1]) Journ. chem. Soc. **69**, 1201 (1896).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 79 (1890).
[3]) Gazz. **24**, I, 470 (1894).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 3000 (1884).

Digitized by Google

I. Siedep.$_{15}$ = 62—63°. — $d_4^{22,7}$ = 1,0913. — n_α = 1,55787, n_D = 1,56450, n_β = 1,58101, n_γ = 1,59609 bei 22,7°. — n_D^{20} = 1,5657; Gennari: 1,5673.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_6O	34,24	34,52	0,90	1,44
Gef. I.	34,87	35,21	1,19	1,95
Gef. II.	34,91	35,23	1,16	1,94
EM (Mittel)	+ 0,65	+ 0,70	+ 0,28	+ 0,51
EΣ „	+ 0,55	+ 0,59	+ 31 %	+ 35 %

2-Methylcumaron,  132,06.

Ein Präparat wurde durch Erhitzen der entsprechenden Cumarilsäure gewonnen (I); ein zweites, das aus Phenacetol dargestellt worden war, wurde von Herrn Stoermer gütigst zur Verfügung gestellt (II).

I. Siedep. = 189°. — $d_4^{18,0}$ = 1,0572. — d_4^{20} = 1,055. — n_α = 1,54903, n_D = 1,55501, n_β = 1,57062, n_γ = 1,58478 bei 18,0°. — n_D^{20} = 1,5541.

II. Siedep. = 197—197,5°. — $d_4^{23,4}$ = 1,0540; daraus $d_4^{23,1}$ = 1,0543. — d_4^{20} = 1,057. — n_α = 1,54663, n_D = 1,55255, n_β = 1,56824, n_γ = 1,58224 bei 23,1°. — n_D^{20} = 1,5540.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_8O	38,84	39,14	0,97	1,55
Gef. I.	39,75	40,11	1,28	2,11
Gef. II.	39,72	40,07	1,29	2,11
EM (Mittel)	+ 0,90	+ 0,95	0,32	0,56
EΣ „	+ 0,68	+ 0,72	+ 33 %	+ 36 %

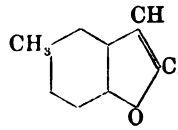
Ob der große Unterschied in den Siedepunkten der beiden Präparate, deren sonstige Konstanten gut übereinstimmen, etwa auf äußere Ursachen zurückzuführen ist, läßt sich nicht mehr entscheiden, da diese Versuche schon vor mehreren Jahren angestellt wurden, und sich in den Arbeitsbüchern keine Bemerkung darüber findet.

Hantzsch[1]) gibt 188—189° als Siedepunkt der Sub-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1294 (1886).

Digitized by Google

stanz an; Stoermer[1]) 193—194°. Ferner fand Stoermers Mitarbeiter Schmidt $d^{11} = 1{,}0596$, woraus $d_4^{20} = 1{,}051$, und $n'_D = 1{,}5535$, woraus $n_D^{20} = 1{,}5517$.

4-Methylcumaron,  132,06.

Die Rössingsche[2]), vom Salicylaldehyd ausgehende Cumaronsynthese wurde auf den p-Homosalicylaldehyd übertragen. Das Verfahren lieferte ohne Schwierigkeit das gewünschte Cumaron. Das Zwischenprodukt, die *p-Homosalicyloxyessigsäure*, ist bereits früher beschrieben worden.[3])

Das Präparat wurde einmal gleich nach der Darstellung untersucht, ein zweites Mal einige Tage später, nachdem es zuvor frisch destilliert worden war.

Ia. Siedep.$_{17}$ = 83,5°. — $d_4^{22,2} = 1{,}0573$; daraus $d_4^{22,5} = 1{,}0570$. — $d_4^{20} = 1{,}059$. — $n_\alpha = 1{,}54958$, $n_D = 1{,}55547$, $n_\beta = 1{,}57145$, $n_\gamma = 1{,}58573$ bei 22,5°. — $n_D^{20} = 1{,}5566$.

Ib. Siedep.$_{16,5}$ = 83°. — $d_4^{19,2} = 1{,}0603$; daraus $d_4^{19,0} = 1{,}0605$. — $d_4^{20} = 1{,}060$. — $n_\alpha = 1{,}55117$, $n_D = 1{,}55729$, $n_\beta = 1{,}57300$, $n_\gamma = 1{,}58743$ bei 19°. — $n_D^{20} = 1{,}5568$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_8O		38,84	39,14	0,97	1,55
Gef.	Ia.	39,79	40,14	1,30	2,13
	Ib.	39,75	40,12	1,29	2,14
EM (Mittel)		+ 0,93	+ 0,99	+ 0,33	+ 0,59
EΣ	„	+ 0,70	+ 0,75	+ 34%	+ 38%

Stoermer[4]), der den Körper aus p-Kresoxylacetal darstellte, gibt folgende Konstanten an:

Siedep. = 197—199°. — $d^{15} = 1{,}0467$; daraus $d_4^{20} = 1{,}041$. — $n'_D{}^{16} = 1{,}5470$; daraus $n_D^{20} = 1{,}5452$.

---

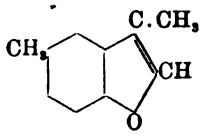
[1]) a. a. O. S. 274.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 3000 (1884).

[3]) Auwers, diese Annalen **393**, 365 (1912).

[4]) Diese Annalen **312**, 279 (1900).

Digitized by Google

2,4-Dimethylcumaron,  , 146,08.

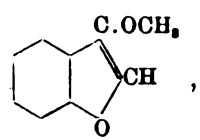
Aus der Dimethylcumarilsäure durch Erhitzen. An dem Präparat wurden zwei Reihen von Bestimmungen ausgeführt.

Ia. Siedep.$_{15}$ = 99°. — $d_4^{19,4}$ = 1,0369; daraus $d_4^{20,2}$ = 1,0347. — d_4^{20} = 1,036. — n_α = 1,54260, n_D = 1,54846, n_β = 1,56339, n_γ = 1,57683 bei 22,2°. — n_D^{20} = 1,5495.

Ib. $d_4^{19,15}$ = 1,0371. — d_4^{20} = 1,036. — n_α = 1,54378, n_D = 1,54971, n_β = 1,56473, n_γ = 1,57871 bei 19,15°. — n_D^{20} = 1,5493.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O$		43,44	43,75	1,04	1,67
Gef.	Ia.	44,48	44,88	1,41	2,30
	Ib.	44,46	44,86	1,41	2,34
EM (Mittel)		+ 1,03	+ 1,12	+ 0,37	+ 0,65
$E\Sigma$	„	+ 0,71	+ 0,77	+ 36%	+ 39%

Hantzsch und Lang[1]) fanden Siedep.$_{728}$ = 210°; Stoermer[2]) Siedep.$_{747}$ = 218—220°. Aus den Angaben von Stoermer über die Dichte und den Brechungsindex des Körpers: d^{11} = 1,0445 und n_D^{16} = 1,5500 berechnet sich d_4^{20} = 1,036 und n_D^{20} = 1,5482, was gut mit den oben angegebenen Daten übereinstimmt.

2-Methoxycumaron[3]),  , 148,06.

$d_4^{19,4}$ = 1,1442; daraus $d_4^{19,3}$ = 1,1443. — d_4^{20} = 1,144. — n_α = 1,55277, n_D = 1,55894, n_β = 1,57489, n_γ = 1,58941 bei 19,3°. — n_D^{20} = 1,5586.

---

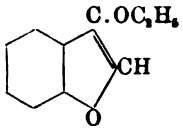
[1]) a. a. O., S. 1300.

[2]) a. a. O., S. 290.

[3]) Auwers, diese Annalen **393**, 357 (1912).

Digitized by Google

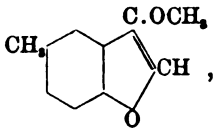
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_8O_2\overline{F}_4$	40,48	40,78	0,98	1,58
Gef.	41,40	41,78	1,36	2,24
EM	+ 0,92	+ 1,00	+ 0,38	+ 0,66
EΣ	+ 0,62	+ 0,68	+ 39%	+ 42%

2-Äthoxycumaron[1]), 

, 162,08.

$d_4^{17,2} = 1{,}1068$; daraus $d_4^{17,9} = 1{,}1061$. — $d_4^{20} = 1{,}104$. — $n_\alpha = 1{,}54210$, $n_D = 1{,}54773$, $n_\beta = 1{,}56267$, $n_\gamma = 1{,}57619$ bei 17,9°. — $n_D^{20} = 1{,}5468$.

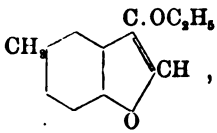
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O_2\overline{F}_4$	45,08	45,40	1,05	1,69
Gef.	46,12	46,52	1,45	2,38
EM	+ 1,04	+ 1,12	+ 0,40	+ 0,69
EΣ	+ 0,64	+ 0,69	+ 38%	+ 41%

4-Methyl-2-methoxycumaron[2]), 

, 162,08.

$d_4^{24,3} = 1{,}1074$. — $d_4^{20} = 1{,}112$. — $n_\alpha = 1{,}54458$, $n_D = 1{,}55036$, $n_\beta = 1{,}56572$, $n_\gamma = 1{,}57971$ bei 24,3°. — $n_D^{20} = 1{,}5523$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O_2\overline{F}_4$	45,08	45,40	1,05	1,69
Gef.	46,25	46,66	1,48	2,44
EM	+ 1,17	+ 1,26	+ 0,43	+ 0,75
EΣ	+ 0,72	+ 0,78	+ 41%	+ 44%

4-Methyl-2-äthoxycumaron[3]), 

, 176,10.

$d_4^{16,6} = 1{,}0827$; daraus $d_4^{16,6} = 1{,}0826$. — $d_4^{20} = 1{,}079$. — $n_\alpha = 1{,}53846$, $n_D = 1{,}54395$, $n_\beta = 1{,}55856$, $n_\gamma = 1{,}57184$ bei 16,6°. — $n_D^{20} = 1{,}5424$.

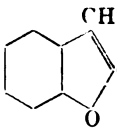
---

[1]) a. a. O., S. 359. [2]) a. a. O., S. 368.
[3]) a. a. O., S. 369.

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	49,67	50,01	1,12	1,80
Gef.	50,92	51,35	1,57	2,59
EM	+ 1,25	+ 1,34	+ 0,45	+ 0,79
EΣ	+ 0,71	+ 0,76	+ 40%	+ 44%

II. Ester von Cumarilsäuren.

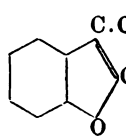
Cumarilsäureäthylester,  190,08.

Durch Veresterung der reinen Säure gewonnen. Das Präparat siedete unter 15 mm Druck bei 161° und schmolz konstant bei 30—31°. Hantzsch[1]) fand den Schmelzpunkt eines unter gewöhnlichem Druck destillierten Präparates bei 27°. Die Substanz wurde einmal in unterkühltem Zustand, das zweite Mal oberhalb ihres Schmelzpunktes untersucht; auch wurde sie vor der zweiten Bestimmungsreihe nochmals umkrystallisiert, doch änderte sich der Schmelzpunkt hierbei nicht.

Ia. $d_4^{8,5} = 1{,}1656$; daraus $d_4^{7,6} = 1{,}1665$. — $d_4^{20} = 1{,}174$. — $n_\alpha = 1{,}55681$, $n_D = 1{,}56396$, $n_\beta = 1{,}58351$, $n_\gamma = 1{,}60230$ bei 27,6°. — $n_D^{20} = 1{,}5674$.

Ib. $d_4^{32,8} = 1{,}1612$; daraus $d_4^{32,2} = 1{,}1618$. — $d_4^{20} = 1{,}174$. — $n_\alpha = 1{,}55453$, $n_D = 1{,}56194$, $n_\beta = 1{,}58119$, $n_\gamma = 1{,}60020$ bei 32,2°. — $n_D^{20} = 1{,}5674$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{10}O''_2O''_1$		49,68	50,03	1,14	1,83
Gef.	Ia.	52,46	53,01	2,05	3,48
	Ib.	52,48	53,06	2,07	3,52
EM (Mittel)		+ 2,79	+ 3,01	+ 0,92	+ 1,67
EΣ	„	+ 1,47	+ 1,58	+ 81%	+ 91%

2-Methylcumarilsäureäthylester,  204,10.

Das Präparat zeigte den von Hantzsch[2]) angegebenen Schmelzp. 51°. Siedep.$_{17}$ = 170°. Die optische

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2401 (1886).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1293 (1886).

Digitized by Google

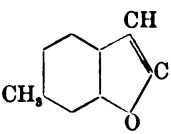
Untersuchung bot einige Schwierigkeiten, daher weichen die Werte der beiden Beobachtungsreihen, die übrigens unter Benutzung verschiedener Prismen ausgeführt wurden, etwas mehr voneinander ab, als es üblich ist.

Ia. $d_4^{99} = 1{,}1145$; daraus $d_4^{64{,}8} = 1{,}1087$.[1]) — $n_\alpha = 1{,}53882$, $n_D = 1{,}54559$, $n_\beta = 1{,}56348$, $n_\gamma = 1{,}57936$ bei 64,8°.

Ib. $d_4^{56{,}6} = 1{,}1164$. — $n_\alpha = 1{,}54133$, $n_D = 1{,}54817$, $n_\beta = 1{,}56657$, $n_\gamma = 1{,}58330$ bei 56,6°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{12}O_2$		54,28	54,64	1,21	1,94
Gef.	Ia	57,65	58,25	2,18	3,56
	Ib	57,48	58,08	2,20	3,65
EM (Mittel)		+ 3,29	+ 3,53	+ 0,98	+ 1,67
EΣ	„	+ 1,61	+ 1,73	+ 81%	+ 86%

5-Methylcumarilsäure-äthylester,



204,10.

5-Methylcumarilsäure wurde in bekannter Weise aus dem Bromid — Schmelzp. 110—112° — des entsprechenden Methylcumarins durch alkoholisches Alkali gewonnen. Sie krystallisiert aus Benzol in farblosen, verfilzten, kleinen Nädelchen und schmilzt wesentlich höher als Stoermer[2]) angibt, nämlich bei 193—194°, statt bei 156°. Der Grund für diese Abweichung liegt darin, daß das von Stoermer zur Herstellung der Säure benutzte 4-Methylcumarin nicht rein war, denn sein Präparat schmolz bei 90°, während der wahre Schmelzpunkt der Substanz bei 126°[3]) oder 128°[4]) liegt.

Der *Äthylester* wurde durch Digestion der Säure mit absolutem Alkohol gewonnen und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Er ist fest, krystallisiert aus niedrig

[1]) Dieser Wert ist weniger sicher, als die sonst für die Rechnungen benutzten Konstanten, bietet daher auch eine Fehlerquelle.

[2]) Diese Annalen **312**, 282 (1900).

[3]) Chuit und Bolsing, Bull. soc. chim. [3] **35**, 84 (1906).

[4]) Fries und Klostermann, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 872 (1906).

Digitized by Google

siedendem Petroläther in farblosen Nädelchen und schmilzt bei 42—43°.

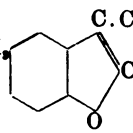
0,1860 g gaben 0,4796 CO_2 und 0,0992 H_2O.[1])

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_3$	Gef.
C	70,6	70,3
H	5,9	6,0

Siedep.$_{14}$ = 169—169,5°. — $d_4^{43,9}$ = 1,1187. — n_α = 1,54821, n_D = 1,55575, n_β = 1,57565, n_γ = 1,59513 bei 43,9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{12}O_3$	54,27	54,64	1,20	1,94
Gef.	57,96	58,62	2,38	4,04
EM	+ 3,69	+ 3,98	+ 1,18	+ 2,10
EΣ	+ 1,81	+ 1,95	+ 98%	+ 108%

2,4-Dimethylcumarilsäure-äthylester,



218,11.

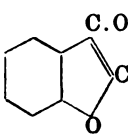
Ein Präparat vom Schmelzp. 54—55° — Hantzsch und Lang[2]): 55° — und dem Siedep. 180,4° (14") wurde zweimal untersucht.

Ia. $d_4^{59,5}$ = 1,0927; daraus $d_4^{54,2}$ = 1,0970. — n_α = 1,54099, n_D = 1,54816, n_β = 1,56627, n_γ = 1,58357 bei 54,2°.

Ib. $d_4^{59,0}$ = 1,0931. — n_α = 1,53939, n_D = 1,54642, n_β = 1,56425, n_γ = 1,58147 bei 59°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$		58,87	59,26	1,28	2,05
Gef.	Ia.	62,48	63,17	2,40	4,02
	Ib.	62,54	63,22	2,38	4,00
EM (Mittel)		+ 3,64	+ 3,94	+ 1,11	+ 1,96
EΣ	„	+ 1,67	+ 1,80	+ 87%	+ 96%

2-Methoxycumarilsäure-äthylester[3]),



220,10.

Das Präparat, das für die optische Untersuchung diente, stellte man aus dem Silbersalz der Säure und

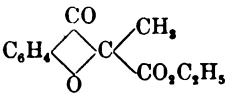
[1]) Analyse von Hrn. L. Anschütz.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1300 (1886).

[3]) Auwers, a. a. O., S. 356.

Digitized by Google

Jodäthyl dar, um ganz sicher zu sein, daß die Substanz völlig frei von dem isomeren Körper

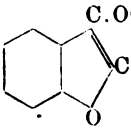


war.

Schmelzp. 59°. — $d_4^{0,0} = 1{,}1595$. — $n_\alpha = 1{,}54280$, $n_D = 1{,}54987$, $n_\beta = 1{,}56911$ bei 70,0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{12}O_3O''_2$	55,91	56,29	1,22
Gef.	59,81	60,46	2,40
EM	+ 3,90	+ 4,17	+ 1,18
EΣ	+ 1,77	+ 1,89	+ 97 %

2-Äthoxycumarilsäure-äthylester[1]),



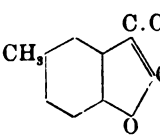
234,11.

Aus dem Silbersalz der Säure.

$d_4^{4,6} = 1{,}1678$; daraus $d_4^{4,3} = 1{,}1681$. — $d_4^{2,0} = 1{,}162$. — $n_\alpha = 1{,}55231$, $n_D = 1{,}55922$, $n_\beta = 1{,}57818$, $n_\gamma = 1{,}59662$ bei 14,3°. — $n_D^{2,0} = 1{,}5567$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O_3O''_2$	60,51	60,90	1,29	2,08
Gef.	64,07	64,73	2,46	4,18
EM	+ 3,56	+ 3,83	+ 1,17	+ 2,10
EΣ	+ 1,52	+ 1,64	+ 91 %	+ 101 %

4-Methyl-2-methoxy-cumarilsäureäthylester[2]),



234,11.

$d_4^{2,7} = 1{,}1702$[3]); daraus $d_4^{2,8} = 1{,}1701$. — $d_4^{2,0} = 1{,}174$. — $n_\alpha = 1{,}55570$, $n_D = 1{,}56279$, $n_\beta = 1{,}58240$, $n_\gamma = 1{,}60172$ bei 23,8°. — $n_D^{2,0} = 1{,}5645$.

---

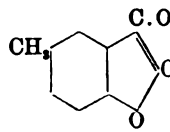
[1]) a. a. O., S. 358.

[2]) a. a. O., S. 367.

[3]) a. a. O. ist versehentlich $d_4^{2,7}$ gedruckt worden.

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$	60,51	60,90	1,29	2,08
Gef.	64,28	64,96	2,53	4,32
E M	+ 3,77	+ 4,06	+ 1,24	+ 2,24
E Σ	+ 1,61	+ 1,73	+ 96 %	+ 108 %

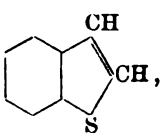
4-Methyl-2-äthoxycumarilsäureäthylester[1]),  , 248,13.

Aus dem Silbersalz der Säure. Schmelzp. 47—48°.

$d_4^{51,8} = 1{,}1052$; daraus $d_4^{52,6} = 1{,}1044$. — $n_\alpha = 1{,}53367$, $n_D = 1{,}54037$, $n_\beta = 1{,}55855$, $n_\gamma = 1{,}57637$ bei 52,6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O_3$	65,11	65,52	1,36	2,19
Gef.	69,80	70,53	2,69	4,59
E M	+ 4,69	+ 5,01	+ 1,33	+ 2,40
E Σ	+ 1,89	+ 2,02	+ 98 %	+ 110 %

III. Thionaphthene.

Thionaphthen,  , 134,11.

Die Verbindung wurde nach dem bequemen Verfahren von Bezdrik, Friedländer und Koeniger[2]) aus dem Natriumsalz der Oxythionaphthencarbonsäure dargestellt und über das Pikrat gereinigt. Schmelzpunkt und Siedepunkt wurden entsprechend den Angaben jener Autoren bei 32° und 221—222° gefunden.

$d_4^{36,0} = 1{,}1486$; daraus $d_4^{36,2} = 1{,}1484$. — $d_4^{20} = 1{,}165$. — $n_\alpha = 1{,}62509$, $n_D = 1{,}63324$, $n_\beta = 1{,}65439$, $n_\gamma = 1{,}67368$(?) bei 36,2°. — $n_D^{20} = 1{,}6405$.

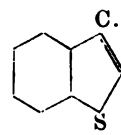
---

[1]) a. a. O., S. 369.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 231 (1908).

Digitized by Google

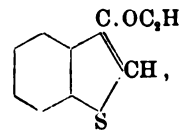
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_6S	40,48	40,81	1,11	1,81
Gef.	41,29	41,72	1,53	2,62(?)
EM	+ 0,81	+ 0,91	+ 0,42	+ 0,81(?)
EΣ	+ 0,60	+ 0,68	+ 38%	+ 45%(?)

2-Methoxythionaphthen[1]), 

164,13.

Siedep.$_{20,5}$ = 148°. — $d_4^{13,6}$ = 1,2093. — d_4^{20} = 1,202. — n_α = 1,61990, n_D = 1,62767, n_β = 1,64810 bei 13,6°. — n_D^{20} = 1,6248.

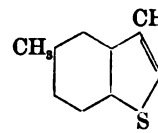
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für C_9H_8OS	46,71	47,07	1,19
Gef.	47,66	48,14	1,72
EM	+ 0,95	+ 1,07	+ 0,53
EΣ	+ 0,58	+ 0,64	+ 45%

2-Äthoxythionaphthen[2]), 

178,15.

Siedep.$_{19}$ = 154°. — $d_4^{17,6}$ = 1,1591; daraus $d_4^{17,9}$ = 1,1588. — d_4^{20} = 1,157. — n_α = 1,59779, n_D = 1,60495, n_β = 1,62362, n_γ = 1,64098 bei 17,9°. — n_D^{20} = 1,6040.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}OS$	51,31	51,69	1,26	2,05
Gef.	52,42	52,93	1,82	3,02
EM	+ 1,11	+ 1,24	+ 0,56	+ 0,97
EΣ	+ 0,62	+ 0,70	+ 44%	+ 47%

4-Methylthionaphthen, 

148,13.

Dieser noch nicht bekannte Körper wurde durch Reduktion des 4-Methyl-2-oxythionaphthens[3]) mit Zinkstaub

[1]) Auwers, diese Annalen **393**, 375 (1912).

[2]) a. a. O., S. 379.

[3]) Auwers und Arndt, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 541 (1909).

Digitized by Google

und Essigsäure gewonnen. Er ging aus stark alkalischer Flüssigkeit leicht mit Wasserdampf als schwach gelbliches Öl über. Eine Reinigung über das Pikrat war nicht möglich, da dieses zu leicht löslich war. Bei der Destillation unter 12 mm Druck wurde eine Fraktion bei 105—111°, eine zweite bei 111—115° aufgefangen; beide erstarrten bei 0° zum größten Teil. Man preßte auf stark gekühltem Ton ab und fraktionierte abermals. Die Hauptmenge ging unter dem gleichen Druck wieder zwischen 111° und 115° über, erstarrte beim Abkühlen mit Eiswasser wieder vollständig und schmolz bei 19—22°. Als völlig rein ist auch dieses Präparat nicht anzusehen; da es aber, wie übrigens auch der Vorlauf, den richtigen Schwefelgehalt besaß und sich auch in seinen physikalischen Konstanten nur wenig von dem Vorlauf — Schmelzp. 15—18° — unterschied, konnte es nur sehr geringe Beimengungen enthalten und durfte für die optische Untersuchung verwendet werden. Der Schmelzpunkt des völlig reinen Körpers liegt jedoch jedenfalls höher. Für weitere Reinigungsversuche reichte das Material nicht aus.

0,1447 g (Hauptprodukt) gaben 0,2290 $BaSO_4$. — 0,1637 g (Vorlauf) gaben 0,2602 $BaSO_4$.

	Ber. für C_9H_8S	Gef.	
S	21,6	21,7	21,8

$d_4^{21,8} = 1{,}1107$; daraus $d_4^{21,65}$ 1,1108. — $d_4^{20} = 1{,}113$. — $n_\alpha = 1{,}60730$, $n_D = 1{,}61476$, $n_\beta = 1{,}63374$, $n_\gamma = 1{,}65141$ bei 21,65°. — $n_D^{20} = 1{,}6155$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_8S	45,08	45,43	1,18	1,92
Gef.	46,07	46,53	1,60	2,66
EM	+ 0,99	+ 1,10	+ 0,42	+ 0,74
EΣ	+ 0,67	+ 0,74	+ 36%	+ 39%

Zusammenfassung.

Der besseren Übersicht halber seien unter Weglassung alles Theoretischen und minder Wichtigen die wesentlichen *tatsächlichen* Ergebnisse der beiden vorstehenden Arbeiten hier nochmals kurz zusammengefaßt.

1. Tritt ein *Methyl* in das Molekül eines aromatischen

Digitized by Google

Aldehyds, Ketons oder Monocarbonsäureesters, so wird der spektrochemische Charakter der Stammsubstanzen wenig oder gar nicht geändert, wenn das Methyl die ortho- oder meta-Stellung aufsucht; in para-Stellung steigert es dagegen die Exaltationen der Stammkörper wesentlich.

2. *Methoxyl* vermag auch in ortho- und meta-Stellung die Exaltationen jener Stammsubstanzen erheblich zu verstärken, doch ist auch seine Wirkung in para-Stellung außerordentlich viel kräftiger.

3. *para-Derivate* der genannten Art lassen sich auf Grund dieser Verschiedenheiten als solche erkennen, wogegen eine spektrochemische Unterscheidung von ortho- und meta-Verbindungen vorläufig nicht möglich ist.

4. Die *Äther* von aromatischen Oxy-Aldehyden, -Ketonen und -Säureestern haben erheblich geringere Exaltationen als die Stammkörper.

5. *Cyclopentadien*, *Furan* und *Thiophen* sind spektrochemisch gleichartige, aber nicht völlig gleichwertige Gebilde. Die Depressionen der Stammsubstanzen — für Cyclopentadien fehlt der Beweis noch — werden durch Substituenten, je nach deren Natur, abgeschwächt oder in Exaltationen verwandelt, doch ist die Wirkung gleicher Substituenten bei den einzelnen Stammkörpern dem Grad nach verschieden.

6. *Cumaron-* und *Thionaphthenderivate* haben fast die gleichen spezifischen Exaltationen. *β-ständiges Methyl* oder *Methoxyl* übten keinen Einfluß aus, obwohl sie als störende Substituenten in einer Konjugation stehen.

7. Auch das spektrochemische Verhalten der *Ester von Cumarilsäuren* erleidet durch den Eintritt eines *Methyles* oder *Methoxyls* in *β*-Stellung keine wesentliche Änderung.

8. Dagegen werden die Exaltationen der *Chromene* herabgedrückt, wenn sich ein Methyl in die Konjugation zwischen der Doppelbindung des sauerstoffhaltigen Ringes und einer Doppelbindung des Benzolkerns einschiebt.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

(Eingelaufen am 29. Dezember 1914.)

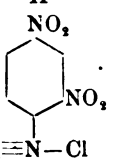
I. Über Dinitronaphthylpyridiniumchlorid und Umwandlungsprodukte[1]);

von *Th. Zincke* und *Fr. Krollpfeiffer*.

Das *Dinitronaphthylpyridiniumchlorid* (I) zeigt, wie zu erwarten war, in seinem Verhalten und in seinen Umwandlungsprodukten eine große Übereinstimmung mit dem *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* (II)[2]):

I

II



Bei einigen Reaktionsprodukten treten aber doch bemerkenswerte Verschiedenheiten zutage, so namentlich bei dem Alkaliprodukt, welches viel reaktionsfähiger ist, als die entsprechende Verbindung der *Dinitrophenylpyridiniumreihe*; es hat in verschiedene Derivate übergeführt werden können, die in der anderen Reihe fehlen.

Das *Dinitronaphthylpyridiniumchlorid* läßt sich durch Einwirkung von *Pyridin* auf 1,2,4-*Chlordinitronaphthalin* darstellen, spaltet sich aber auch leicht wieder in seine Komponenten, so beim Schmelzen und beim Eindampfen seiner wäßrigen, mit Salzsäure versetzten Lösung. Nur in Wasser gelöst, erleidet es dagegen beim Erwärmen eine geringe hydrolytische Spaltung; es bildet sich *Dinitronaphthol* und *Pyridin*, die Lösung nimmt eine gelbe Färbung an.

$$C_{10}H_5(NO_2)_2NC_5H_5.Cl + H_2O = C_{10}H_5(NO_2)_2OH + HCl + NC_5H_5.$$

[1]) Dissertation Marburg 1914.

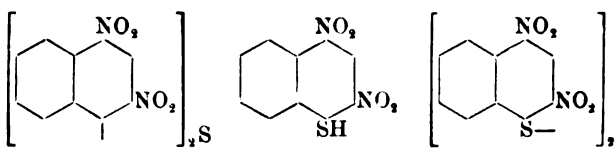
[2]) Diese Annalen **333**, 296 (1904).

Digitized by Google

Das *Dinitronaphthol* setzt sich dann mit unverändertem *Pyridiniumsalz* um unter Bildung von *Dinitronaphthylpyridinium-dinitronaphthylat*: $C_{10}H_5(NO_2)_2NC_5H_5.O.C_{10}H_5(NO_2)_2$, das beim Abdampfen der Lösung in roten Krystallen sich abscheidet. Wie bei dem *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* wird auch hier die Hydrolyse durch Zusatz von Natriumacetat und mehr noch von Natriumnitrit beschleunigt. Auch in alkoholischer Lösung tritt die Spaltung in geringem Maße ein, Zusatz von etwas Pyridin begünstigt sie sehr. Hierauf beruht es, daß bei der Darstellung des *Dinitronaphthylpyridiniumchlorids* in alkoholischer Lösung sich immer das oben erwähnte rote Dinitronaphtholderivat als Nebenprodukt bildet (vgl. den experimentellen Teil).

Auch mit Schwefelwasserstoff reagiert das *Dinitronaphthylpyridiniumchlorid* in ähnlicher Weise wie das entsprechende *Phenylderivat*; unter Abspaltung von *Pyridin* tritt Bildung von *Schwefelderivaten* des *Dinitronaphthalins* ein. In alkoholischer Lösung bildet sich fast ausschließlich *Dinitronaphthylsulfid* (III), in wäßriger Lösung entsteht vorzugsweise das zugehörige *Mercaptan* (IV), dem sich etwas *Disulfid* (V) beimengen kann.

III IV V



Der Reaktionsverlauf wird derselbe sein, wie bei dem *Dinitronaphthylpyridiniumchlorid* und dem *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid*; wir verweisen in dieser Beziehung auf das früher Gesagte.[1])

Alkali, Soda und *Ammoniak* bewirken in der wäßrigen Lösung des *Dinitronaphthylpyridiniumchlorids* tief blauviolette, aufgequollene, wenig beständige Niederschläge. Bei

[1]) Journ. prakt. Chem. (N. F.) **85**, 212 (1912); diese Annalen **396**, 115 (1913).

Digitized by Google

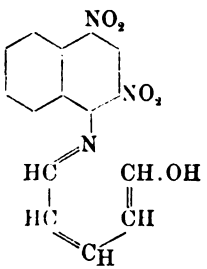
sofortigem Ansäuern geht die Fällung in einen tief roten Körper über, welcher dem roten Alkaliprodukt aus *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* entspricht. Eine *Pseudobase* (Carbinolbase) liegt in dieser roten Verbindung nicht vor; sie läßt sich durch Kochen mit Alkohol nicht in Äther überführen und beim Behandeln mit Salzsäure erfolgt keine Rückbildung des Chlorids; es tritt vielmehr Zersetzung unter Bildung von *Dinitronaphthylamin* ein. Bei Ausschluß von Wasser, durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig, läßt sich diese Rückverwandlung aber erreichen. Die Abspaltung von *Dinitronaphthylamin* aus dem roten Alkaliprodukt erfolgt jedenfalls unter gleichzeitiger Bildung des schon oft erwähnten *Aldehydalkohols*: $C_5H_6O_2$.[1])

$$C_{10}H_5(NO_2)_2NC_5H_5.OH + H_2O = C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2 + C_5H_6O_2.$$

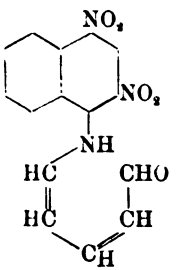
Die Zersetzung tritt schon in der Kälte ein, aber auch hier ist es nicht gelungen, die Verbindung $C_5H_6O_2$ in irgend einer Form zu isolieren.

Was die Konstitution der roten Verbindung angeht, so fassen wir sie in derselben Weise auf, wie die Phenylverbindung[2]), entsprechend den Formeln VI und VII und nehmen also eine Spaltung des Pyridinringes unter dem Einfluß von Alkali an.

VI



VII



Beide Formeln[3]) sind gleichberechtigt; die rote Verbindung reagiert einerseits wie ein *Hydroxylderivat* (VI),

[1]) Diese Annalen **333**, 306 (1904); **338**, 113 (1905).

[2]) Diese Annalen **333**, 302 (1904).

[3]) Die Formel mit der Endkette $—CH_2—CHO$ kann außer Betracht bleiben.

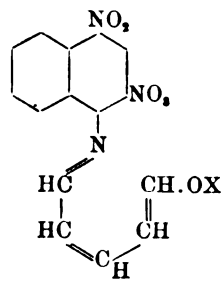
Digitized by Google

andererseits wie ein *Aldehyd* (VII); sie ist viel reaktionsfähiger als das rote Alkaliprodukt der *Dinitrophenylpyridiniumreihe*, aus dem bis jetzt nur ein *Phenylhydrazinderivat* hat dargestellt werden können.[1])

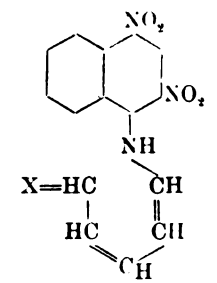
Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht das *Naphthylderivat* (VI bzw. VII) in eine Acetylverbindung über, während die entsprechende Phenylverbindung unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Auch ein *Benzoylderivat* und ebenso eine *Carbäthoxyverbindung* hat sich darstellen lassen. Diese Verbindungen können durch Formel VIII ausgedrückt werden: $X = C_2H_3O$, C_7H_5O, $COOC_2H_5$.

Aber auch mit *Hydroxylamin* und mit *Phenylhydrazin*[2]) reagiert das rote Naphthylderivat; die entstehenden Verbindungen lassen sich durch Formel IX ausdrücken: $X = N.OH$, $N—NH—C_6H_5$.

VIII



IX



Alle diese Verbindungen werden von Salzsäure unter Abspaltung von *Dinitronaphthylamin* zersetzt; das *Phenylhydrazinderivat* gibt dabei, wie zu erwarten war, das schon früher beobachtete *Anilinopyridiniumchlorid*[3]), aber auch nur in geringer Ausbeute. Die übrigen Derivate

[1]) Wie wir jetzt gefunden haben, läßt sich aus der Phenylverbindung auch ein *Carbäthoxyderivat* darstellen (vgl. den experimentellen Teil).

[2]) Mit Semicarbazid tritt ebenfalls Reaktion ein, die entstehenden Verbindungen sind wenig charakteristisch (vgl. die Diss. S. 89).

[3]) Diese Annalen **396**, 111, Anm. (1913).

Digitized by Google

konnten bei der Zersetzung mit Salzsäure Verbindungen der 5-gliedrigen Kohlenstoffkette, Abkömmlinge des Aldehydalkohols, $C_5H_6O_2$, liefern. Derartige Verbindungen scheinen auch aufzutreten, sie haben sich aber nicht isolieren lassen; wahrscheinlich werden sie durch die Salzsäure zersetzt. Auch der Versuch, das *Oxim* durch Methylanilin zu spalten und so zu dem von Zincke und Würker[1]) dargestellten *Oxim*:

$$HO.N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}N(CH_3)C_6H_5$$

zu gelangen, hat ein negatives Resultat ergeben (vgl. im übrigen den experimentellen Teil).

Im Gegensatz zu der *Phenylverbindung* zeigt das Alkaliprodukt der *Dinitronaphthylpyridiniumreihe* eine bemerkenswerte Empfindlichkeit gegen *Aceton* und gegen *Alkohole*. In Berührung mit Aceton geht es in einen gelben Körper von scheinbar gleicher Zusammensetzung über, der aber wenig charakteristisch ist. Methylalkohol verwandelt das rote Produkt in einen olivgrünen Körper, der schließlich braungelb wird und jetzt vielleicht identisch mit dem Acetonprodukt ist. Ähnlich wirken andere einwertige Alkohole, nur langsamer.

In ganz anderer Weise wie wäßriges Ammoniak reagiert *alkoholisches Ammoniak* mit dem *Dinitronaphthylpyridiniumchlorid*; entsprechend der folgenden Gleichung findet ein einfacher Austausch von Chlor gegen den Aminrest statt:

$$C_{10}H_5(NO_2)_2C_5H_5N.Cl + NH_3 = C_{10}H_5(NO_2)_2C_5H_5N.NH_2 + HCl.$$

Ein *Ammoniumamid*, die Gruppe $N{-}NH_2$ enthaltend, liegt aber in der braunroten Fällung jedenfalls nicht vor, ebensowenig ein der *Pseudobase* entsprechendes *Carbinolamin* (X). Derartige Verbindungen sind kürzlich von Decker und Becker[2]) in der *Acridiniumreihe* dargestellt worden; auch aus *Triphenylmethanfarbstoffen* wurden sie

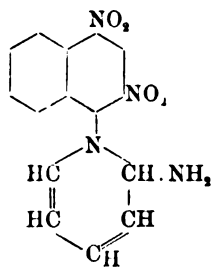
[1]) Diese Annalen **338**, 130 (1905).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 969 (1913).

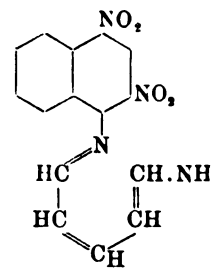
Digitized by Google

von Nölting und Saß[1]) sowie von Villiger und Kopetschni[2]) erhalten. Diese *Carbinolamine* regenerieren mit Salzsäure leicht die ursprüngliche *Ammoniumbase* und geben beim Behandeln mit Alkoholen *Carbinoläther*. Das von uns erhaltene Amin bildet dagegen in der Kälte mit starken Mineralsäuren gut charakterisierte Salze und läßt sich nicht in Äther überführen. Es dürfte wohl dem oben erwähnten Alkaliprodukt entsprechen; zwei Formeln kämen also in Betracht, von denen uns Formel XI vorläufig als die wahrscheinlichste erscheint.

X



XI



Analoge Verbindungen bilden sich bei der Einwirkung von *Alkylaminen* (Methyl- und Dimethylamin): an Stelle von NH_2 enthalten sie $NH.CH_3$ bzw. $N(CH_3)_2$. Derartige Verbindungen sind auch von Zincke und Würker aus dem *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* dargestellt worden, aber nur in Form der salzsauren Salze.[3]) Ein *Amin* ist dagegen in dieser Reihe noch nicht erhalten worden, auch nicht als salzsaures Salz; die Einwirkung von Ammoniak auf das *Phenylpyridiniumsalz* in alkoholischer Lösung scheint nicht einheitlich zu verlaufen.

Beim Erhitzen mit Salzsäure tritt Zersetzung des *Amins* (XI) bzw. des zunächst entstehenden salzsauren Salzes ein; es spaltet sich *Dinitronaphthylamin* und *Am-*

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 952 (1913).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 366 (1912).
[3]) Diese Annalen **341**, 366 (1905).

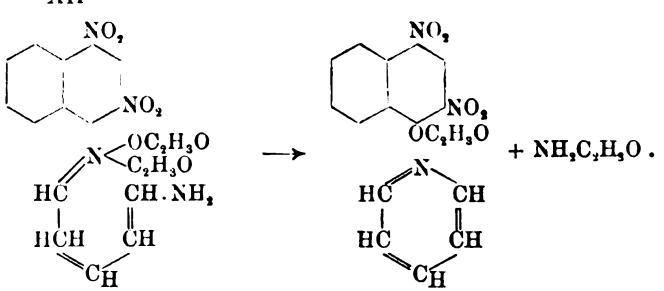
Digitized by Google

moniak ab, jedenfalls unter gleichzeitiger Bildung des *Aldehydalkohols* $C_5H_6O_2$, der aber nicht isoliert werden konnte. Das ursprüngliche Pyridiniumsalz wird bei der Behandlung des Amins mit Salzsäure nur spurenweise zurückgebildet.

Organische Säuren — *Essigsäure* und *Benzoesäure* —, sowie *Essigsäureanhydrid* zersetzen dagegen das *Amin* unter Bildung von *Dinitronaphtholderivaten*. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht neben *Pyridin* die *Acetylverbindung* des *Dinitronaphthols*. Eisessig bewirkt in alkoholischer Lösung Abscheidung der schon erwähnten roten Verbindung von *Dinitronaphthol* mit *Dinitronaphthylpyridinium*, während Benzoesäure unter ähnlichen Bedingungen zur Bildung von *Dinitronaphtholbenzoat*, *Pyridin* und *Ammoniak* führt.

Diese Umsetzungen sind nicht leicht zu erklären; wahrscheinlich bilden sich zunächst Additionsprodukte, die dann zerfallen. Mit *Essigsäureanhydrid* kann Verbindung XII entstehen, die sich in angegebener Weise zersetzt, das *Acetamid* haben wir aber nicht nachweisen können.

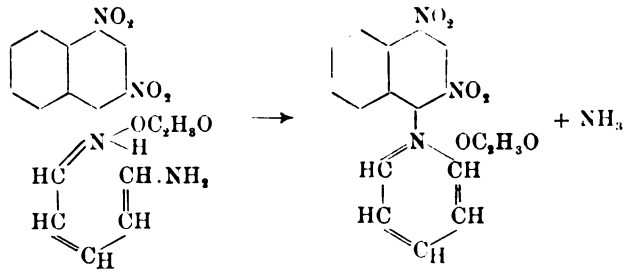
XII



Ähnlich wird sich *Essigsäure* addieren (Formel XIII), das Produkt dann unter Ringschließung und Abgabe von Ammoniak in das normale *Dinitronaphthylpyridiniumacetat* übergehen und dieses in der schon eingangs erwähnten Art hydrolytische Spaltung erleiden.

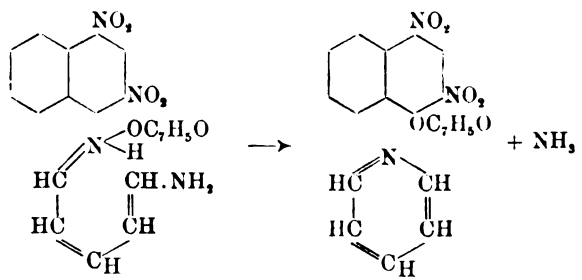
Digitized by Google

XIII



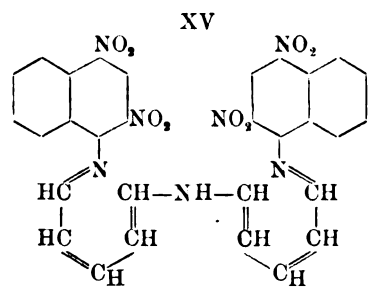
In gleicher Weise ist auch die Anlagerung von *Benzoesäure* zu denken (Formel XIV); die Zerfallsprodukte haben wir hier mit Sicherheit nachweisen können.

XIV



Beim Behandeln mit Eisessig in der Kälte oder beim Kochen mit Benzol spaltet das *Amin* (XI) Ammoniak ab; man erhielt eine gut charakterisierte Verbindung, der wir Formel XV geben, sie ist aus 2 Mol. Amin durch Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak entstanden.

XV



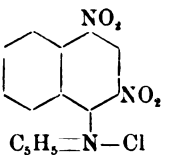
Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure spaltet die Verbindung *Dinitronaphthylamin* ab, mit Essigsäurean-

Digitized by Google

hydrid entsteht *Dinitronaphtholacetat*, während beim Kochen mit Eisessig *Dinitronaphthol* und *Dinitronaphthylpyridiniumsalz* entstehen.

Experimenteller Teil.

1,3-Dinitronaphthyl-4-pyridiniumchlorid.



Man suspendiert 1 Tl. feingepulvertes Dinitrochlornaphthalin in 8 Tln. Alkohol, setzt 1 Tl. Pyridin zu und erhitzt auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Eine völlige Lösung des Bodenkörpers erfolgt nicht; seine Farbe schlägt durch braun nach tiefdunkelrot um, bedingt durch die Bildung des als Nebenprodukt entstehenden *Dinitronaphthylpyridinium-dinitronaphthylats*. Sobald die Mischung stark zu stoßen beginnt, ist das Ende der Reaktion erreicht, was bei Ansätzen von 20 g nach etwa 20 Minuten der Fall ist. Das rote Nebenprodukt wird noch heiß abgesaugt und mit wenig warmem Alkohol nachgewaschen. Aus dem Filtrat krystallisiert das Dinitronaphthylpyridiniumchlorid beim Erkalten in derben, etwas bräunlichen Krystallen aus. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proz. der berechneten. Zur Reinigung wird das Salz aus Methylalkohol, unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure, umkrystallisiert.

Das *Dinitronaphthylpyridiniumchlorid* ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig, unlöslich in Äther. Aus Methylalkohol krystallisiert es in derben, schwach gelblichen Krystallen, welche 1 Mol. Methylalkohol enthalten; aus Eisessig in farblosen 1 Mol. Essigsäure enthaltenden Nadeln. Es schmilzt gegen 140° unter Zersetzung in seine Komponenten.

Digitized by Google

I. 0,1840 g, aus Methylalkohol umkrystallisiert, gaben 0,3582 CO_2 und 0,0671 H_2O.
II. 0,1724 g gaben 17,8 ccm Stickgas bei 19° und 744 mm Druck.
III. 0,2088 g gaben 0,0833 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_4N_3Cl.CH_3OH$	Gef. I	II	III
C	52,81	53,09	—	—
H	3,88	4,08	—	—
N	11,56	—	11,66	—
Cl	9,75	—	—	9,87

0,1865 g, aus Eisessig umkrystallisiert, gaben 0,0668 AgCl.

Ber. für $C_{15}H_{10}O_4N_3Cl, C_2H_3O.OH$		Gef.
Cl	9,06	8,86

Die Lösung des *Dinitronaphthylpyridiniumchlorids*, namentlich die alkoholische, ist meist etwas gelblich gefärbt, was auf eine geringe Dissoziation, bzw. hydrolytische Spaltung hindeutet; ein Zusatz von konz. Salzsäure hellt die Farbe wieder auf. Beim Eindampfen einer wäßrigen, mit Salzsäure versetzten Lösung tritt teilweise Zersetzung in die Komponenten ein; durch wiederholtes Eindampfen kann der Prozeß zu Ende geführt werden. Völlige Dissoziation tritt auch beim Lösen des Salzes in heißem Essigsäureanhydrid ein;[1]) beim Erkalten krystallisiert das *Dinitrochlornaphthalin* aus. Wird die wäßrige Lösung des Salzes ohne Zusatz von Salzsäure eingedampft, so scheidet sich neben unverändertem Salz rotes *Dinitronaphthylpyridinium-dinitronaphthylat* aus, welches infolge von Hydrolyse entstanden ist (vgl. die Einleitung).

Alkali, Soda und Ammoniak bewirken in der wäßrigen Lösung des *Dinitronaphthylpyridiniumchlorids* tief blauviolette, aufgequollene Fällungen, die sich beim Stehen verändern und unansehnlich werden. Säuert man aber gleich nach Zusatz des Alkalis an, so schlägt die Farbe des Niederschlags in ein intensives Rot um. Die so er-

[1]) Im Gegenzatz hierzu wird das Dinitrophenylpyridiniumchlorid durch heißes Essigsäureanhydrid nicht zersetzt.

Digitized by Google

haltene Verbindung entspricht durchaus dem roten Alkaliprodukt aus *Dinitrophenylpyridiniumchlorid.*

In alkoholischer Lösung gibt dagegen das *Dinitronaphthylpyridiniumchlorid* mit *Ammoniak* eine dem roten Alkaliprodukt vergleichbare *Aminoverbindung*; entsprechende Verbindungen entstehen mit Alkylaminen. Gegen *primäre aromatische Amine* verhält sich die Naphthylverbindung genau wie die korrespondierende Phenylverbindung; es entstehen *Pyridinfarbstoffe.* Mit Anilin vollzieht sich die Reaktion schon bei Zimmertemperatur, man erhält neben *Dinitronaphthylamin* das bekannte *Dianilid.*[1]) Auch gegen *aromatische Hydrazine* ist das Verhalten das gleiche; es entstehen tiefschwarze *Hydrazide.*

Das *Platindoppelsalz* $(C_{15}H_{10}N_3O_4)_2PtCl_6$, durch Fällung in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet einen gelblichweißen, krystallinischen Niederschlag, sehr schwer löslich in Alkohol und in Wasser. Bei etwa 220° beginnt es zu sintern und schmilzt gegen 260° unter Zersetzung.

0,4160 g gaben 0,0810 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	19,49	19,47

Hydrolytische Spaltung des Dinitronaphthylpyridiniumchlorids. Überführung in Dinitronaphthylpyridinium-dinitronaphthylat.

Das Pyridiniumsalz unterliegt leicht einer hydrolytischen Spaltung in *Dinitronapthol* und *Pyridin*; in geringem Maße tritt diese Spaltung schon in wäßriger Lösung ein, durch Erwärmen wird sie beschleunigt. Sehr rasch erfolgt die Spaltung bei Gegenwart von *Natriumacetat* oder von *Natriumnitrit*; man löst 1 Tl. Pyridiniumsalz in 10 Tln. Wasser und setzt 1 Tl. der erwähnten Salze zu. Das entstehende *Dinitronaphthol* scheidet sich aber nicht ab, es reagiert sofort mit unverändertem Pyridiniumsalz, und *rotes Dinitronaphthylat* scheidet sich ab. Bei Anwendung von Natriumnitrit erfolgt die Ab-

[1]) Diese Annalen 333, 314 (1904).

Digitized by Google

scheidung schon in der Kälte ziemlich schnell, mit Natriumacetat tritt sie langsamer ein, sofort aber beim Erwärmen.

Auch in alkoholischer Lösung findet Bildung von *Dinitronaphthol* statt und damit auch von der roten Verbindung; ein Zusatz von *Pyridin* beschleunigt die Abscheidung der *Dinitronaphtholverbindung.* Bei der Darstellung des *Pyridiniumsalzes* durch Erhitzen von Dinitrochlornaphthalin mit Pyridin in alkoholischer Lösung bildet sich daher immer das rote Dinitronaphthylat in beträchtlicher Menge — etwa 20 Proz. der berechneten.

Das *Dinitronaphthylpyridinium-dinitronaphthylat* bildet tief rote, schön glänzende Blättchen oder Nadeln, welche bei etwa 210° unter heftiger Zersetzung schmelzen. In Wasser, Alkohol und Äther ist die Verbindung unlöslich, in heißem Eisessig löst sie sich mit hellgelber Farbe unter Spaltung. Beim Erkalten der Lösung findet Rückbildung statt und die Verbindung scheidet sich in schönen tief roten Nadeln aus; versetzt man aber die heiße essigsaure Lösung mit Wasser, so fällt *Dinitronaphthol* aus.

I. 0,2596 g gaben 0,5384 CO_2 und 0,0797 H_2O.
II. 0,1955 g „ 23 ccm Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{15}O_9N_5$	Gef. I	Gef. II
C	56,69	56,56	—
H	2,86	3,44	—
N	13,24	—	13,58

Einwirkung
von Schwefelwasserstoff auf Dinitronaphthylpyridiniumchlorid.

Die Einwirkung verläuft verschieden, je nachdem Wasser oder Alkohol als Lösungsmittel angewendet wird. Im ersteren Falle bildet sich *Dinitronaphthylmercaptan,* dem sich etwas *Disulfid* beimengen kann. Beide Verbindungen sind aber nur im amorphen Zustand erhalten worden. Im zweiten Fall entsteht das *Sulfid.*

Einwirkung in wäßriger Lösung. Man löst 1 Tl. Pyridiniumsalz in 100 Tln. Wasser und leitet bis zur Sättigung

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff ein; die Lösung trübt sich rötlich und scheidet beim Stehen einen rotbraunen Niederschlag aus. Man saugt ab, bringt das entstandene Mercaptan durch Schütteln mit Ammoniak in Lösung, filtriert und fällt mit Salzsäure aus. Durch Lösen in Benzol, Schütteln mit Tierkohle und Ausfällen mit Benzin wird es gereinigt.

Der in Ammoniak unlösliche Teil wird mit Chloroform ausgezogen, das *Disulfid* geht in Lösung, man fällt es mit Benzin aus, reinigt durch Lösen in Benzol, Kochen mit Tierkohle und Ausfällen mit Benzin. Der in Chloroform unlösliche Rückstand kann unter Umständen *Sulfid* enthalten.

Das *Mercaptan* (Formel IV) bildet ein gelbes Pulver, bei schnellem Erhitzen verpufft es, vorsichtig erhitzt tritt bei 117—118° unter Zersetzung Schmelzen ein. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Eisessig, weniger in Alkohol und in Äther, unlöslich in Benzin. In Ammoniak löst es sich mit brauner Farbe, mit Natronlauge entsteht ein braunrotes Salz, das aus heißem Wasser in feinen Büscheln krystallisiert.

0,1627 g gaben 0,1533 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_6O_4N_2S$	Gef.
S	12,82	12,94

Das *Disulfid* (Formel V) bildet ein braunrotes, in Alkali unlösliches Pulver. Gegen 115° beginnt es zu sintern und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 145°. In Chloroform und in Benzol ist es leicht löslich, in Benzin unlöslich. Die gleichen, wenig charakteristischen Eigenschaften zeigt die aus dem *Mercaptan* durch Oxydation mit Eisenchlorid erhaltene Verbindung.

0,1561 g gaben 0,1440 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{10}O_8N_4S_2$	Gef.
S	12,87	12,67

Einwirkung in alkoholischer Lösung. Das Pyridiniumsalz wird in 40 Tln. Alkohol gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt; sie färbt sich zunächst dunkelgelb und scheidet dann beim Stehen das Sulfid in

Digitized by Google

kleinen federartigen gelben Krystallen ab. Die Ausbeute beträgt 90 Proz. der berechneten, das Produkt ist sehr rein.

Das *Sulfid* (Formel III) läßt sich aus Tetrachloräthan-Alkohol umkrystallisieren und bildet dann gelbe, oft zu Warzen vereinigte Nadeln; es schmilzt unter Zersetzung bei 273—274°. In Chloroform, Äther und Aceton ist es fast unlöslich, sehr schwer löst es sich in Eisessig, Alkohol, Benzol, leicht in warmem Tetrachloräthan.

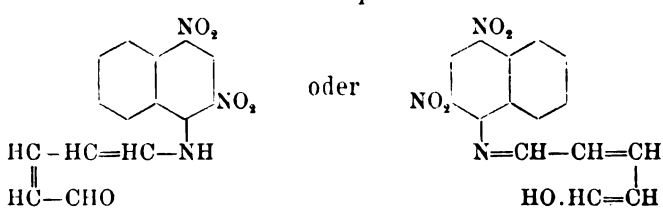
0,1418 g gaben 0,0691 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{10}O_8N_4S$	Gef.
S	6,88	6,70

Das *Sulfid* bildet sich auch bei der Einwirkung des oben beschriebenen Mercaptans auf das Pyridiniumsalz in alkoholischer Lösung.

Einwirkung von Alkali auf Dinitronaphthylpyridiniumchlorid.

Rotes Alkaliprodukt.



Das Alkaliprodukt kann in wäßriger und in alkoholischer Lösung dargestellt werden; man darf aber in wäßriger Lösung nur mit kleinen Mengen arbeiten, da die Substanz ohne erkennbare Ursachen leicht infolge von Zersetzungen mißfarbig wird, so namentlich beim Trocknen.

Man löst 1 g Pyridiniumsalz in 20 ccm Wasser, setzt auf einmal 20 ccm n-Natronlauge zu, rührt recht gut um und versetzt den zunächst entstehenden blauvioletten, dick aufgequollenen Niederschlag sofort[1]) mit 25 ccm

[1]) Setzt man nicht sofort Salzsäure zu, so wird der Niederschlag bald schwarz und gibt dann beim Ansäuern ein mißfarbiges unreines Produkt. Wird an Stelle von Alkali Soda angewendet

Digitized by Google

n-Salzsäure. Das ausgeschiedene rote Produkt wird abgesaugt, gut ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 80—85 Proz. der berechneten.

Viel leichter gelingt die Darstellung in alkoholischer Lösung. 10 g Pyridiniumsalz werden in 200 ccm Alkohol gelöst und 50 ccm einer 5prozentigen Natriumäthylatlösung (durch Lösen von Natrium in Alkohol dargestellt) zugesetzt; es entsteht eine tiefblauviolette Lösung, die man sofort mit einem geringen Überschuß von alkoholischer Salzsäure (gleiche Volumina konz. Salzsäure und Alkohol) versetzt. Das rote Alkaliprodukt scheidet sich schön krystallinisch aus, man saugt ab, wäscht erst mit Alkohol, dann mit Wasser, nochmals mit Alkohol und zuletzt mit Äther.[1]) Die Ausbeute beträgt 75—80 Proz. der berechneten.

Als Nebenprodukt bildet sich in kleiner Menge — 0,70 bis 0,75g — der *Äthyläther* des *Dinitronaphthols* (Schmelzp. 88°). In etwas größerer Menge — aus 2 g Pyridiniumsalz 0,4 g — entsteht dieser Äther, wenn die alkoholisch-alkalische Lösung stehen bleibt; sie verändert dann ihre Farbe, und beim Ansäuern fällt ein braunroter Körper aus, während der Äthyläther in Lösung bleibt und durch Abdampfen gewonnen werden kann.

---

und in stark verdünnter Lösung gearbeitet, so ist der Niederschlag dicht und pulverig; er wird auch nach kurzer Zeit schwarz, gibt aber mit konz. Salzsäure noch das rote Alkaliprodukt. Ein Natriumsalz liegt in der schwarzen Verbindung nicht vor.

[1]) Ganz andere Erscheinungen treten auf, wenn an Stelle von Natriumäthylat das Methylat angewendet wird. Die Lösung zeigt eine tief dunkelrote Farbe; sie enthält den *Methyläther* des *Dinitronaphthols*, der durch Verdünnen mit Wasser und Ansäuern zur Abscheidung gebracht werden kann. Aus Alkohol krystallisiert er in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 96°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 90 Proz. der berechneten. Ein zum Vergleich hergestelltes Präparat schmolz bei 97° [Ullmann, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3938 (1908)], eine Mischprobe zeigte keine Depression. Die Stickstoffbestimmung ergab 11,27 N, während sich 11,29 berechnen.

Digitized by Google

Das auf diese Weise in alkoholischer Lösung dargestellte *Alkaliprodukt* bildet ein dunkel karmoisinrotes Pulver; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich, bzw. sehr schwer löslich. In kleinen Mengen kann es aus Chloroform umkrystallisiert werden, aus der auf 0° abgekühlten Lösung scheidet es sich in kleinen rubinroten metallisch-grünglänzenden Prismen aus. Auch durch vorsichtiges Erwärmen mit Aceton wird es krystallinisch, man erhält dunkelrote Kryställchen mit Bronzeschimmer. Längeres Erwärmen mit Aceton führt Veränderung herbei (vgl. unten). Beim Erhitzen mit Eisessig tritt Zersetzung ein. Gegen 140° beginnt das Alkaliprodukt unter Dunkelfärbung zusammenzuschmelzen, bei etwa 190° zersetzt es sich explosionsartig.

I. 0,1799 g gaben 0,3796 CO_2 und 0,0597 H_2O.
II. 0,1684 g „ 0,3531 CO_2 „ 0,0589 H_2O.
III. 0,1286 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 18° u. 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6N_3$	Gef. I	II	III
C	57,48	57,55	57,19	—
H	3,54	3,71	3,91	—
N	13,43	—	—	13,48

In Berührung mit Alkali wird der rote Körper blauviolett, er geht augenscheinlich wieder in die ursprüngliche Verbindung über. In alkoholischem Alkali löst er sich mit blauvioletter Farbe, Säuren scheiden ihn aus dieser Lösung unverändert ab. Bei längerem Erwärmen mit Wasser geht er in einen braunschwarzen wenig charakteristischen Körper über. Verdünnte Salzsäure bewirkt Zersetzung unter Abspaltung von *Dinitronaphthylamin*; Eisessig-Salzsäure regeneriert das *Pyridiniumsalz*. Verschiedene Alkohole bewirken eine Änderung der Eigenschaften des roten Alkaliproduktes; die Zusammensetzung bleibt aber scheinbar die gleiche.

Einwirkung von Salzsäure auf das rote Alkaliprodukt.

Bei Ausschluß von Wasser — durch eine Lösung von Salzsäuregas in Eisessig — wird das Alkaliprodukt

Digitized by Google

zum größten Teil in das *Pyridiniumsalz* zurückverwandelt. Die Umwandlung tritt schon in der Kälte ein, durch kurzes Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° wird sie zu Ende geführt. Das Salz scheidet sich krystallinisch ab, die dunkle Eisessiglösung enthält etwas *Dinitronaphthylamin*.

Bei Anwendung von wäßriger Salzsäure (2n) bilden sich nur Spuren des Pyridiniumsalzes zurück, der Hauptsache nach entsteht *Dinitronaphthylamin*, wobei sich gleichzeitig der *Aldehydalkohol*, $C_5H_6O_2$, bilden dürfte. Rasch und anscheinend glatt verläuft die Spaltung in methylalkoholischer Lösung. Man suspendiert das Alkaliprodukt in Methylalkohol und setzt etwas konz. Salzsäure zu, die rote Farbe schlägt nach Gelb um, und *Dinitronaphthylamin* scheidet sich ab. Man läßt einige Stunden stehen, verdünnt mit viel Wasser und saugt den Niederschlag ab. Das Filtrat enthält jedenfalls den fraglichen Aldehydalkohol; wird es in gelinder Wärme oder im Vakuum abgedampft, so hinterbleiben dunkle teerartige Massen. Schüttelt man es mit Äther oder mit Chloroform aus und läßt diese verdunsten, so erhält man ölige, sich leicht braunfärbende Produkte, aus denen durch Einwirkung von Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Semicarbazid keine krystallisierbaren Substanzen erhalten werden konnten. Ebensowenig Erfolg hatten Spaltungsversuche mit den unten beschriebenen Derivaten des roten Alkaliproduktes.

Einwirkung von Aceton auf das rote Alkaliprodukt. Überführung in einen gelben Körper.

Bei längerer Berührung mit Aceton geht das rote Alkaliprodukt schon in der Kälte in einen gelben Körper von gleicher Zusammensetzung über: rascher erfolgt diese Umwandlung in der Wärme. Man erhitzt mit der 4—5fachen Menge Aceton 1—2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit Aceton aus.. Das dunkelgefärbte Filtrat enthält

Digitized by Google

neben Spuren von *Dinitronaphthylamin* nur schmierige Produkte.

Die *gelbe Verbindung* kann durch Lösen in warmem Tetrachloräthan und Ausfällen mit Alkohol gereinigt werden. Sie bildet dann ein stark elektrisches Pulver, unlöslich bzw. sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen sintert sie zusammen und schmilzt gegen 190° unter Zersetzung.

0,1735 g gaben 20,2 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_5N_3$	Ges.
N	13,43	13,26

Die gelbe Form ist wenig reaktionsfähig, eine Rückverwandlung in die rote ist nicht gelungen. In alkoholischem Alkali löst sie sich mit derselben Farbe wie die rote Form, auf Zusatz von Säure scheiden sich gelbe oder braune, wenig charakteristische Produkte aus. Chlorwasserstoff-Eisessig regeneriert bei 100° nur wenig des ursprünglichen Pyridiniumsalzes, als Hauptprodukt entsteht merkwürdigerweise *Dinitrochlornaphthalin*, aber nicht als sekundäres Produkt aus vorher entstandenem Pyridiniumsalz, denn dieses wird unter den gleichen Bedingungen nur in sehr geringem Maße in *Dinitrochlornaphthalin* und *Pyridin* gespalten. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gibt die gelbe Form kein Acetylderivat.

Einwirkung von Alkoholen auf das rote Alkaliprodukt.

Verschiedene Alkohole, wie Methyl-, Äthyl- und Isobutylalkohol verändern das rote Alkaliprodnkt in eigenartiger Weise: die Zusammensetzung bleibt aber die gleiche, und wahrscheinlich ist das Endprodukt der Einwirkung identisch mit dem gelben Acetonprodukt. Am energischsten wirkt Methylalkohol ein; schüttelt man das Alkaliprodukt mit Methylalkohol, so macht sich bald ein Geruch nach Pyridin bemerkbar und Farbänderung tritt ein. Lösungsmittel und suspendierter Körper färben sich tief kirschrot; später findet Abscheidung eines olivgrünen Körpers statt. Viel rascher tritt diese Reaktions-

Digitized by Google

folge bei vorsichtigem Erwärmen ein. Kocht man aber einige Zeit oder läßt mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen, so geht das olivgrüne Zwischenprodukt in einen braungelben Körper über.

Der *olivgrüne Körper* bildet ein stark elektrisches Pulver, er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, bzw. unlöslich; unter starker Zersetzung schmilzt er zwischen 170 und 180°. Beim Erwärmen mit Aceton geht er in die oben beschriebene gelbe Verbindung über, Erhitzen mit Eisessig führt Zersetzung herbei, mit Methylalkokol und etwas Salzsäure erwärmt, tritt Abspaltung von *Dinitronaphthylamin* ein.

0,1206 g gaben 14,1 ccm Stickgas bei 17° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_5N_3$	Gef.
N	13,43	13,35

Der *gelbbraune Körper* wurde durch Erhitzen des Alkaliprodukts mit Isobuthylalkohol auf dem Wasserbade dargestellt. Gelbbraunes Pulver, bei etwa 170° unter Zersetzung schmelzend; wird es mit Aceton behandelt, so steigt der Schmelzpunkt auf 180—190°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz sehr schwer löslich bzw. unlöslich; Tetrachloräthan löst sie leicht, Zusatz von Alkohol bewirkt Abscheidung eines gelben stark elektrischen Pulvers. Gegen Alkali und gegen Salzsäure verhält sich der braungelbe Körper in alkoholischer Lösung wie die gelbe Form des Alkaliprodukts, dem er auch in der Zusammsetzung entspricht.

I. 0,1634 g gaben 0,3411 CO_2 und 0,0458 H_2O.
II. 0,1553 g „ 18 ccm Stickgas bei 16° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_5N_3$	Gef. I	Gef. II
C	57,48	56,93	—
H	3,54	3,14	—
N	13,43	—	13,33

Acetylverbindung des roten Alkaliproduktes.

$C_{10}H_5(NO_2)_2—N=CH—CH=CH—CH=CH.OC_2H_3O$.

Man kocht das Alkaliprodukt mit der 4fachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur völligen Lösung und läßt er-

Digitized by Google

kalten; die Acetylverbindung scheidet sich als gelbes krystallinisches Pulver aus, das sorgfältig mit Äther ausgewaschen werden muß. Ausbeute 35—40 Proz. der berechneten. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das *Acetylderviat* sehr schwer löslich, in heißem Essigsäureanhydrid löst es sich leicht und kann daraus umkrystallisiert werden; es schmilzt unter Zersetzung bei 166—167°.

I. 0,1632 g gaben 0,3455 CO_2 und 0,0584 H_2O.
II. 0,1602 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 18° u. 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_6N_3$	Gef. I	II
C	57,44	57,74	—
H	3,69	4,00	—
N	11,83	—	11,77

Durch Behandeln mit alkoholischem Alkali kann die *Acetylverbindung* verseift und das rote Alkaliprodukt zurückgebildet werden. In Methylalkohol suspendiert, tritt auf Zusatz von Salzsäure schon in der Kälte Abscheidung von *Dinitronaphthylamin* ein; aus dem Filtrat, welches die Acetylverbindung des Aldehydalkohols enthalten konnte, ließen sich nur Schmieren gewinnen; wahrscheinlich wird die Verbindung verseift.

Benzoylverbindung des roten Alkaliproduktes.

$C_{10}H_5(NO_2)_2—N=CH—CH=CH—CH=CH.OC_7H_5O$.

Das Benzoylderivat kann durch Zusammschmelzen des Alkaliproduktes mit Benzoesäureanhydrid dargestellt werden; die Ausbeute ist aber schlecht und das Produkt schwer zu reinigen. Man geht am besten von der alkoholisch-alkalischen Lösung des Pyridiniumchlorids aus und behandelt diese mit Benzoylchlorid.

1 g Pyridiniumsalz wird in 60 ccm Alkohol gelöst, 5 ccm einer 5prozentigen Natriumäthylatlösung zugesetzt und die erhaltene blauviolette Lösung mit 1 ccm Benzoylchlorid geschüttelt. Nach etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet; man gießt ab und wäscht das klebrige Produkt zunächst gut mit Alkohol, dann mit Wasser aus,

Digitized by Google

kocht schließlich einige Zeit mit etwa 200 ccm Alkohol, filtriert siedend heiß und wäscht mit Äther nach. Ausbeute 0,5—0,6 g.

Die *Benzoylverbindung* bildet ein fahlgelbes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches Pulver, es schmilzt unter Zersetzung zwischen 170 und 180°.

I. 0,1684 g gaben 0,3873 CO_2 und 0,0587 H_2O.
II. 0,1552 g „ 13,5 ccm Stickgas bei 19° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{15}O_6N_3$	Gef. I	Gef. II
C	63,29	62,72	—
H	3,63	3,90	—
N	10,08	—	9,81

Durch Behandeln mit Alkali läßt sich das Benzoylderviat wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln. Methylalkoholische Salzsäure spaltet es leicht unter Bildung von *Dinitronaphthylamin*, weitere Spaltungsprodukte konnten nicht gefaßt werden, doch machte sich der Geruch nach benzoesaurem Methyl bemerkbar.

Carbäthoxyverbindung des roten Alkaliproduktes.

$C_{10}H_5(NO_2)—N=CH—CH=CH—CH=CH.OCOOC_2H_5$.

Zur Darstellung muß man von der alkoholisch-alkalischen Lösung des Pyridiniumsalzes ausgehen; direkt aus dem Alkaliprodukt hat sich die Verbindung nicht erhalten lassen. 1 g Pyridiniumsalz wird in 20 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit 5 ccm einer 5 prozentigen Natriumäthylatlösung versetzt, und dann unter Schütteln 1 ccm chlorkohlensaures Äthyl, verdünnt mit 1 ccm Alkohol, zugefügt. Die Umsetzung tritt rasch ein; der Niederschlag wird abgesaugt und mit Alkohol, Wasser und Äther gut ausgewaschen. Zur Reinigung wird er mit wenig Aceton ausgekocht, dann in siedendem Aceton gelöst und Methylalkohol zugesetzt; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung aus.[1]) Sie bildet kleine citronengelbe, glänzende Prismen,

[1]) Auch aus dem *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* läßt sich auf die angegebene Weise ein *Carbäthoxyderivat* darstellen, gleichzeitig

Digitized by Google

welche gegen 180° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, ebenso in Aceton, heißer Eisessig löst unter Zersetzung.

I. 0,1622 g gaben 0,3339 CO_2 und 0.0602 H_2O.
II. 0,2165 g „ 21 ccm Stickgas bei 22° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_7N_3$	Gef. I	II
C	56,08	56,14	—
H	3,93	4,15	—
N	10,91	—	10,87

Durch Alkali läßt sich die Verbindung leicht verseifen und in das rote Alkaliprodukt zurückführen. Methylalkoholische Salzsäure zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von *Dinitronaphthylamin*; auch Anilin führt leicht Spaltung herbei, man erhält *Dinitronaphthylamin* und das schon bekannte *Dianilid*.

Phenylhydrazinverbindung des roten Alkaliproduktes.

$C_{10}H_5(NO_2)_2$—NH—CH=CH—CH=CH—CH=N—NH.C_6H_5.

Das Alkaliprodukt wird schon durch Zusammenreiben mit Phenylhydrazin in das schwarze Hydrazid übergeführt. Man geht aber besser direkt von dem Pyridiniumchlorid aus.

1 Tl. Pyridiniumsalz wird in 16—18 Tln. Alkohol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und dann 1 Tl. Phenylhydrazin, verdünnt mit 2—3 Tln. Alkohol, zugesetzt. Es tritt sofort Dunkelfärbung und Abscheidung des Reaktionsproduktes ein. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht zunächst mit heißem Alkohol, dann mit salzsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther aus.

Das *Phenylhydrazid* bildet ein schwarzes krystallini-

---

bildet sich das rote Alkaliprodukt, welches sich sofort abscheidet, (aus 1 g Chlorid 0,5 g). Das Filtrat enthält die Carbäthoxyverbindung, man verdünnt mit Wasser und läßt stehen, sie scheidet sich in kleinen Nädelchen ab (0,35 g), die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Gelbe, glänzende Schüppchen, gegen 170° unter Zersetzung schmelzend, im Verhalten der *Naphthylverbindung* völlig gleichend (Ber. N 12,54; Gef. N 12,70).

Digitized by Google

sches Pulver, das gegen 140° unter plötzlicher Zersetzung schmilzt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es so schwer löslich, daß ein Umkrystallisieren nicht gelang. Zur Darstellung der Analysensubstanz muß man von reinen Materialien ausgehen.

I. 0,1638 g gaben 0,3708 CO_2 und 0,0628 H_2O.
II. 0,2171 g „ auf nassem Wege verbrannt 0,4974 CO_2.
III. 0,1593 g „ 24,6 ccm Stickgas bei 19° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_4N_5$	Gef. I	II	III
C	62,49	61,74	62,49	—
H	4,25	4,29	—	—
N	17,39	—	—	17,46

Im Verhalten gleicht die Naphthylverbindung der früher beschriebenen Phenylverbindung.[1]) Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure tritt Zersetzung ein unter Bildung von *Dinitronaphthylamin* und *Anilinopyridiniumchlorid*; die Spaltung erfolgt aber hier noch weniger glatt als in der Phenylreihe.[2])

Oxim des roten Alkaliproduktes.

$C_{10}H_5(NO_2)_2$—NH—CH=CH—CH=CH—CH=N.OH.

Zur Darstellung geht man von der alkoholisch-alkalischen Lösung des Pyridiniumsalzes aus.

2 g Dinitronaphthylpyridiniumchlorid werden in 80 ccm Alkohol gelöst, 20 ccm 2n-Natronlauge zugefügt und dann unter Umschütteln eine Lösung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin in 5 ccm Wasser zugesetzt. Die Reaktion tritt sofort ein, die Farbe der Lösung geht in rotbraun über; man läßt 2—3 Minuten stehen[3]) und versetzt dann mit 22 ccm 2n-Salzsäure. Der rotbraune, bald krystallinisch

[1]) Diese Annalen **333**, 326 (1904).
[2]) Diese Annalen **396**, 111 Anm. (1913).
[3]) Läßt man längere Zeit stehen, so tritt Zersetzung ein, man erhält auf Zusatz von Salzsäure und Wasser ein braunes aufgequollenes Produkt.

Digitized by Google

werdende Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol und Wasser, wieder mit Alkohol und zuletzt mit Äther gut ausgewaschen. Ausbeute 1,6 g. Zur Reinigung schüttelt man einige Zeit mit kaltem Aceton, saugt ab und kann dann aus viel absolutem Alkohol umkrystallisieren.

Braunrote, metallisch grün schimmernde Schüppchen, die gegen 164° zu sintern beginnen und bei 166—167° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. In Benzol und in Chloroform ist das *Oxim* kaum löslich, in Aceton und in Alkohol löst es sich sehr schwer. Heißer Eisessig löst unter Zersetzung und Abspaltung von *Dinitronaphthylamin*; Alkali löst ohne Veränderung mit braunroter Farbe.

I. 0,1534 g gaben 0,3084 CO_2 und 0,0535 H_2O[1]).
II. 0,1654 g „ 24,1 ccm Stickgas bei 16° u. 753 mm Druck.
III. 0,1471 g „ 21,8 ccm „ „ 16° „ 751 mm „ .

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_5N_4$	Gef. I	II	III
C	54,85	54,83	—	—
H	3,69	3,90	—	—
N	17,08	—	16,87	17,11

Mit methylalkoholischer Salzsäure färbt sich das *Oxim* in der Kälte schwarz, beim Erwärmen findet Zersetzung unter Abscheidung von *Dinitronaphthylamin* statt. Das Filtrat, welches das *Oxim* des *Aldehydalkohols* enthalten könnte, reduziert ammoniakalische Silberlösung, was auf Abspaltung von Hydroxylamin hindeutet; beim Eindampfen in gelinder Wärme oder im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur hinterläßt es einen kirschroten schmierigen Rückstand. Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) löst das *Oxim* unter heftiger Einwirkung, Wasser bewirkt Abscheidung eines gelben, beim Trocknen verharzenden Körpers, der alkalilöslich ist. In Eisessiglösung mit Natriumnitrit zusammengebracht, gibt das *Oxim Dinitronaphthylamin*, auch beim Erwärmen mit Anilin und mit Methylanilin entsteht diese Verbindung, andere Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

[1]) Die Analysensubstanz wurde aus reinem Material dargestellt.

Digitized by Google

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und von aliphatischen Aminen auf das Dinitronaphthylpyridiniumchlorid.

Die hier in Betracht kommenden Reaktionen sind bereits in der Einleitung eingehend besprochen worden, wir geben an dieser Stelle nur das experimentell Wichtige.

Ammoniakprodukt.

$C_{10}H_5(NO_2)_2—N=CH—CH=CH—CH=CH.NH_2$.

Man löst 5 g reines Dinitronaphthylpyridiniumchlorid in 250 ccm Methylalkohol und setzt 10 ccm 25prozentiges Ammoniak, verdünnt mit dem gleichen Volum Methylalkohol, hinzu. Die Lösung färbt sich braunrot und scheidet nach kurzer Zeit das Reaktionsprodukt aus. Unter zeitweisem Umrühren läßt man das Gemisch etwas stehen, saugt ab, wäscht zunächst mit Methylalkohol aus, dann mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther. Ausbeute 4 g.

Braunviolettes, krystallinisches Pulver mit Bronzeschimmer, bei 143—145° unter Zersetzung schmelzend; außer in Aceton und Eisessig, die aber Veränderung bewirken, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

I. 0,1641 g gaben 0,3463 CO_2 und 0,0589 H_2O
II. 0,1756 g „ 27,5 ccm Stickgas bei 15° u. 738 mm Druck.
III. 0,1810 g „ 28,4 „ „ „ 18° „ 747 „ Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_4N_4$	Gef. I	II	III
C	57,67	57,55	—	—
H	3,88	4,02	—	—
N	17,95	—	17,83	17,85

Alkali macht aus der Verbindung Ammoniak frei, beim Erwärmen entweicht neben Ammoniak auch Pyridin. Mit Phenylhydrazin entsteht das oben beschriebene *Hydrazid*, mit Anilin unter Abspaltung von *Dinitronaphthylamin* das schon bekannte *Dianilid*.[1])

[1]) Diese Annalen **333**, 314 (1904).

Digitized by Google

Salzsaures Salz. Man suspendiert 0,5 g Ammoniakprodukt in 100 ccm Alkohol, setzt 1 ccm Salzsäure zu und filtriert sofort die entstehende rote Lösung, aus der sich das Salz in goldigorange schimmernden Blättchen absetzt. Man läßt kurze Zeit stehen, saugt ab, wäscht mit salzsäurehaltigem Alkohol aus und trocknet über Ätzkali.

0,1926 g gaben 0,0793 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_4N_4Cl$	Gef.
Cl	10,17	10,19

Durch Wasser wird das Salz gespalten, salzsäurehaltiges Wasser löst in der Kälte ohne Veränderung, beim Erhitzen tritt Abspaltung von *Dinitronaphthylamin* ein. Das *Platindoppelsalz* ist rot, krystallinisch.

Das *salpetersaure Salz*, in ähnlicher Weise hergestellt wie das salzsaure Salz, bildet ein schön rotes krystallinisches Pulver; es ist etwas beständiger als die salzsaure Verbindung.

0,1762 g gaben 29,3 ccm Stickgas bei 21° u. 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_7N_5$	Gef.
N	18,67	18,67

Einwirkung von Essigsäure. Die Spaltung durch Essigsäure erfolgt am leichtesten in alkoholischer Lösung, sie tritt auch bei starker Verdünnung ein; als Spaltungsprodukte erhält man neben *Ammoniak* und *Dinitronaphthol* hauptsächlich *Dinitronaphthylpyridinium-dinitronaphthylat*; 2 g Ammoniakprodukt werden in 40 ccm Alkohol suspendiert, 2 ccm Eisessig zugesetzt und das Gemisch 15 bis 20 Minuten am Rückflußkühler erhitzt. Die Abscheidung des roten Dinitronaphtholderivats tritt bald ein, Ausbeute 1,2 g; das Filtrat ergab beim Eindampfen 0,55 g Dinitronaphthol-ammoniak.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Als Hauptprodukt entsteht die *Acetylverbindung* des *Dinitronaphthols*. Man erhitzt 1 g Ammoniakprodukt mit 3 ccm Essigsäureanhydrid, bis Aufhellung der anfangs roten Lösung eintritt; beim Erkalten krystallisiert das Acetylderivat aus (0,7 g).

Digitized by Google

Aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, bildet es schwach gelbe Blättchen vom Schmelzp. 138—139°, identisch mit einem aus Dinitronaphthol dargestellten Präparat.

Einwirkung von Benzoesäure. Neben *Ammoniak* und *Pyridin* entsteht als Hauptprodukt das *Benzoylderivat* des *Dinitronaphthols.*[1]) 1 g Ammoniakprodukt wurde mit 40 ccm Alkohol und 0,5 g Benzoesäure so lange am Rückflußkühler gekocht, bis die Lösung eine gelbe Farbe zeigte. Beim Erkalten scheidet sich das Benzoylderivat in schönen Nadeln ab (0,6 g). Durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, bildet es gelbliche glänzende Nadeln vom Schmelzp. 174°.

0,1852 g gaben 13,6 ccm Stickgas bei 18° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{10}O_6N_2$	Gef.
N	8,29	8,35

Die gleiche Verbindung entsteht beim Zusammenschmelzen von *Dinitronaphthol* mit *Benzoesäureanhydrid* unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure; sie bildet sich nicht beim Kochen von Dinitronaphthol mit Benzoesäure in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Pyridin.

Einwirkung von Salzsäure. Beim Erwärmen des Ammoniakproduktes mit alkoholischer Salzsäure tritt bald Zersetzung ein, es scheidet sich *Dinitronaphthylamin* ab, während das Filtrat *Pyridin*, *Ammoniak* und kleine Mengen von regeneriertem *Dinitronaphthylpyridiniumchlorid* enthält.

Auf 5 g Ammoniakprodukt wendet man 100 ccm Alkohol und 8 ccm konz. Salzsäure an, kocht $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde am Rückflußkühler und läßt erkalten. Dinitronaphthylamin scheidet sich in reichlicher Menge aus; das Filtrat, durch Zusatz von Wasser von noch gelöstem Dinitronaphthylamin befreit, gibt beim Eindampfen eine kohlige harzige Masse, wie sie bei derartigen Zersetzungen von Pyridiniumverbindungen oft beobachtet worden ist. Wird

[1]) Veranlaßt ist dieser Versuch durch Beobachtungen, die bei der Einwirkung von benzoesäurehaltigem Bittermandelöl auf das Ammoniakprodukt gemacht wurden.

Digitized by Google

die schwarze Masse mit Wasser ausgezogen, so gehen die übrigen oben erwähnten Zersetzungsprodukte in Lösung und können in geeigneter Weise nachgewiesen werden.

Überführung des Ammoniakproduktes in ein Iminderivat.

Beim Lösen in Eisessig, sowie beim Kochen in Benzol verliert das Ammoniakprodukt Ammoniak und geht in eine Verbindung über, die wir als ein *Imin*, der folgenden Formel entsprechend, ansehen.

$$[C_{10}H_5(NO_2)_2-N=CH-CH=CH-CH=CH]_3NH.$$

Man löst 2 g Ammoniakprodukt in 40 ccm Eisessig, filtriert die tief rote Lösung und läßt $^1/_2$—1 Stunde stehen. Die Abscheidung des Imins beginnt bald und ist in der angegebenen Zeit beendet. Man saugt ab, wäscht mit Eisessig und dann mit Äther aus und trocknet über Alkali. Die Ausbeute beträgt nur 0,6—0,8 g: es entstehen viel Nebenprodukte.

Ungleich bessere Ausbeuten liefert die zweite Methode, das Kochen mit Benzol. Man suspendiert 2 g Ammoniakprodukt in 50 ccm Benzol, erhitzt am Rückflußkühler 3 Stunden zum Sieden, filtriert heiß und wäscht mit Benzol und Äther aus.

Das mit Eisessig dargestellte Produkt bildet ein sehr feines krystallinisches schwarzes Pulver, welches einen braunroten Strich gibt. Beim Erwärmen mit Wasser wird es krystallinischer und geht in dunkelbraune schimmernde Schüppchen über, die bei etwa 195—200° unter starker Zersetzung schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es kaum löslich.

Das nach der zweiten Methode dargestellte Präparat stellt ein braunrotes stark elektrisches Pulver dar; mit Wasser erwärmt wird es krystallinischer. Beim Erhitzen zeigt es die gleichen Erscheinungen wie das erste Produkt, auch die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen.

I. 0,1521 g gaben 0,3224 CO_2 und 0,0511 H_2O.
II. 0,1682 g „ , auf nassem Wege verbrannt, 0,3640 CO_2.

Digitized by Google

III. 0,1553 g gaben 22,4 ccm Stickgas bei 20° u. 740 mm Druck.
IV. 0,1724 g „ , auf nassem Wege verbrannt, 0,3764 CO_2.
V. 0,1655 g „ 23,5 ccm Stickgas bei 20° u. 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{30}H_{21}O_8N_7$	Gef. I	II	III	IV	V
C	59,28	57,81	59,06	—	59,54	—
H	3,49	3,76	—	—	—	—
N	16,15	—	—	16,12	—	16,02

I, II und III mit Eisessig dargestellt, IV und V mit Benzol.

Das *Imin* löst sich in alkoholischem Alkali mit tief violetter Farbe, durch Säuren wird es amorph und teilweise verändert wieder ausgefällt. Konz. Salzsäure und Schwefelsäure lösen mit tief blauer Farbe. Gegen Essigsäureanhydrid und gegen Salzsäure verhält es sich wie das Ammoniakprodukt; beim Kochen mit Eisessig tritt Zersetzung ein, es bildet sich das rote Dinitronaphthylat.

Methylaminderivat.

$C_{10}H_5(NO_2)_2-N=CH-CH=CH-CH=CH.NHCH_3$.

Zur Darstellung löst man 2 g Dinitronaphthylpyridiniumchlorid in 80 ccm Alkohol und setzt 3 ccm 33prozentiger Methylaminlösung zu. Es tritt tief braune Farbe ein und das Reaktionsprodukt scheidet sich als schwärzlicher Niederschlag ab, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird.

Schwarzgrüne warzenförmige Krystallaggregate, die bei etwa 123—125° unter Zersetzung schmelzen. Leichter löslich als das Ammoniakprodukt.

0,1751 g gaben 26,6 ccm Stickgas bei 19° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4N_4$	Gef.
N	17,18	17,20

Im Verhalten gleicht das Methylaminderivat im allgemeinen dem Ammoniakprodukt; mit den stärkeren Mineralsäuren bildet es schöne rote Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

Das *salzsaure Salz* krystallisiert in leuchtend roten, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Digitized by Google

0,1367 g gaben 0,0582 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_4N_4Cl$	Gef.
Cl	9,87	9,63

Dimethylaminderivat.

$C_{10}H_5(NO_2)-N=CH-CH=CH-CH=CH.N(CH_3)_2$.

Wie die Methylaminverbindung dargestellt, und aus Alkohol umkrystallisiert.

Schwarze, metallisch grün schimmernde Schüppchen, bei etwa 178—180° unter Zersetzung schmelzend. Schwerer löslich als das Methylaminderivat.

0,1580 gaben 22,8 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_4N_4$	Gef.
N	16,47	16,53

Mit starken Mineralsäuren bildet es Salze, welche sich wie die Salze des Methylaminderivats verhalten.

Das *salzsaure Salz* bildet dunkelrote, metallgrün schimmernde Schüppchen.

0,2001 g gaben 0,0779 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_4N_4Cl$	Gef.
Cl	9,42	9,63

II. Über Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid und Umwandlungsprodukte;[1])

von *Th. Zincke* und *Fr. Krollpfeiffer.*

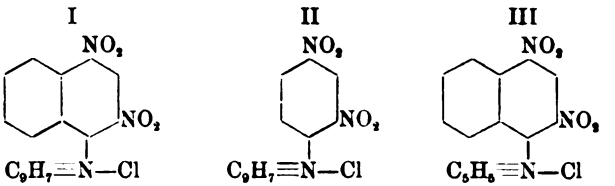
Die Darstellung des *Dinitronaphthylisochinoliniumchlorids* (I) bietet weniger Schwierigkeiten als die der entsprechenden *Dinitrophenylverbindung* (II)[2]); die Vereinigung von *Dinitrochlornaphthalin* mit *Isochinolin* geht in alkoholischer Lösung leicht vor sich[3]).

[1]) Dissertation Marburg 1914.

[2]) Diese Annalen 396, 113 (1913).

[3]) Chinolin reagiert dagegen nicht mit Dinitrochlornaphthalin.

Digitized by Google



Ähnlich wie das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene *Dinitronaphthylpyridiniumchlorid* (III) unterliegt auch das *Isochinoliniumderivat* in alkoholischer Lösung in geringem Maße einer hydrolytischen Spaltung, wobei *Dinitronaphthol* und *Isochinolin* entstehen; ein Zusatz von Isochinolin begünstigt diese Zersetzung sehr. Infolgedessen bildet sich bei der Darstellung des Isochinoliniumderivates (I) immer in erheblicher Menge die *Dinitronaphtholverbindung* des *Dinitronaphthylisochinoliniums* (IV).

IV $C_{10}H_5(NO_2)_2—NC_9H_7—O—C_{10}H_5(NO_2)_2$.

In wäßriger Lösung ist die hydrolytische Spaltung wenig bemerkbar, Natriumacetat und Natriumnitrit beschleunigen sie erheblich, doch kann Natriumacetat unter Umständen auch zur Bildung der *Pseudobase* führen, also wie Alkali wirken (vgl. den experimentellen Teil).

Beim Erhitzen zersetzt sich das *Isochinoliniumderivat* (I) in seine Komponenten, durch warme verdünnte Salzsäure wird es, im Gegensatz zu der *Pyridiniumverbindung* (III), nicht gespalten.[1]) Gegen *Schwefelwasserstoff* verhalten sich beide Verbindungen gleich; in alkoholischer Lösung entsteht aus dem *Isochinoliniumsalz* das *Dinitronaphthylsulfid*, in wäßriger Lösung dagegen das zugehörige *Mercaptan* und als Nebenprodukt auch wohl das *Disulfid* (vgl. die vorhergehende Abhandlung).

Im Verhalten gegen Alkali, Soda und Ammoniak treten aber scharfe Unterschiede zwischen beiden Verbindungen hervor. Das *Isochinoliniumsalz* (I) liefert mit diesen Reagenzien — am besten mit Soda — eine wirkliche *Pseudobase*, eine Carbinolverbindung (V); es entspricht

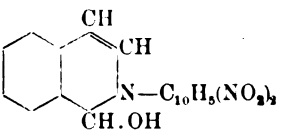
[1]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

Digitized by Google

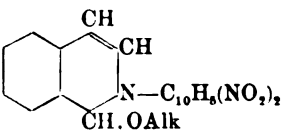
in dieser Beziehung durchaus dem von Zincke und Weißpfenning untersuchten *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* (II).[1])

Mit verdünnten Säuren, selbst mit verdünnter Essigsäure entsteht aus dem *Sodaprodukt* wieder ein *Isochinoliniumsalz* und beim Kochen mit Alkoholen geht es in *Äther*, Alkylderivate der Carbinolbase (VI) über.

V



VI



Alk = CH_3, C_2H_5 usw.

Diese *Äther* entstehen auch, wenn das Isochinoliniumsalz in alkoholischer Lösung mit Ammoniak versetzt wird; durch verdünnte Salzsäure werden sie wieder in die Isochinoliniumverbindung zurückverwandelt und durch Kochen mit den betreffenden Alkoholen können sie ineinander übergeführt werden. Mit Essigsäureanhydrid gehen die Carbinolbase und ihre Äther glatt in *Dinitronaphthol* und *Isochinolin* über.

Aus *Dinitrophenyl-* und *Dinitronaphthylpyridiniumchlorid* haben sich derartige *Carbinolbasen* nicht erhalten lassen; hier tritt unter dem Einfluß von Alkali Aufspaltung des Pyridinringes und Bildung der Aldehydverbindung bzw. ihrer tautomeren Form ein.[2]) Die *Carbinolbase* und die *Aldehydform* haben sich nebeneinander aus keiner der erwähnten Verbindungen darstellen lassen.[3]) Die *Carbinolbase* aus dem *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* (II) hat sich allerdings durch Erhitzen mit Aceton oder mit Wasser

[1]) Diese Annalen **396**, 103 (1913).

[2]) Diese Annalen **333**, 302 (1904) und die vorhergehende Mitteilung. Vgl. auch diese Annalen **396**, 106 (1913) und Decker, Journ. prakt. Chem. (2) **84**, 244.

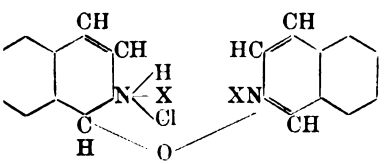
[3]) Beide Formen der Pseudobase — die offene und die geschlossene — hat Gerngroß [Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1914 (1913)] aus dem *Dibenzoylbenzimidazolol* darstellen können.

Digitized by Google

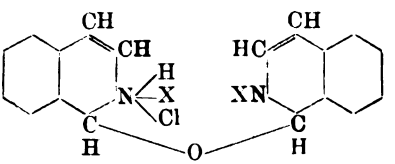
in einen isomeren indifferenten Körper überführen lassen, aber die Aldehydform scheint in diesem Produkt nicht vorzuliegen.[1])

Beim Lösen der mit Soda oder Alkali dargestellten *Carbinolbase*[2]) (IV) in verdünnter Salzsäure hinterbleibt immer ein geringer roter Rückstand, der seinem Verhalten nach das salzsaure Salz einer *Anhydrobase* zu sein scheint, die aus je 1 Mol. der Carbinolbase und der Ammoniumbase oder auch aus 2 Mol. der ersteren entstanden ist, wie es die Formeln VII und VIII zum Ausdruck bringen. Die Formel VII erscheint insofern als wahrscheinlicher, als man die rote Verbindung auch durch Einwirkung von *Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid* auf die *Carbinolbase* darstellen kann; die Salzbildung kann aber nur durch die Pseudoform erfolgen.

VII



VIII



X = $C_{10}H_5(NO_2)_2$.

Die Base selbst haben wir nicht isolieren können; mit Alkali entsteht aus dem roten Salz die Carbinolbase, mit konz. Salzsäure das ursprüngliche Isochinoliniumsalz (vgl. den experimentellen Teil).

Gegen *Amine* verhält sich das *Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid* je nach den Bedingungen verschieden; in wäßriger Lösung wirken *Alkyl-* und *Arylamine* lediglich wie Alkali; es findet Abscheidung der *Pseudobase* statt. In alkoholischer Lösung oder bei direkter Einwirkung spalten dagegen Anilin und Toluidin das *Isochinoliniumsalz*;

[1]) Zincke und Weißpfenning, diese Annalen **396**, 106 (1913).

[2]) Ähnliche Erscheinungen treten auch beim Lösen der Carbinolbase aus *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* auf, das Nebenprodukt scheint hier aber die indifferente Form zu sein [Annalen **396**, 117 (1913)].

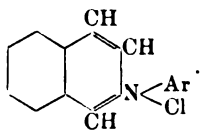
Digitized by Google

es tritt Dissoziation in Isochinolin und Dinitrochlornaphthalin ein und dieses reagiert mit Anilin bzw. Toluidin unter Bildung von *Dinitronaphthylphenyl-* oder *-tolylamin*:[1])

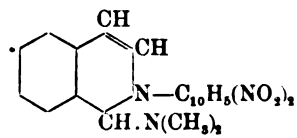
IX $C_{10}H_5(NO_2)_2$—NHC_6H_5 oder —$NHC_6H_4CH_3$.

Anders verhält sich die *Pseudobase* und ihre *Äther* gegen Anilin und Toluidin, es findet Abspaltung von *Dinitronaphthylamin* und Bildung der schon früher beschriebenen *Arylisochinoliniumverbindungen* (X) statt[2]); Benzpyridinfarbstoffe entstehen nicht.

X



XI



Recht verschieden verläuft die Einwirkung der Alkylamine in alkoholischer Lösung; *Methyl-* und *Äthylamin* spalten *Dinitronaphthylamin* ab und geben, wenn auch nur in geringer Ausbeute, *Alkylisochinoliniumsalze* (Formel X, Ar = Alk). *Dimethylamin* wirkt, in geringer Menge der alkoholischen Lösung zugesetzt, genau wie Ammoniak: es entstehen Äther der Pseudobase; in größerem Überschuß veranlaßt es dagegen die Bildung einer Verbindung, die ihrem Verhalten nach eine *dimethylierte Pseudoammoniumbase* (XI) sein muß[3]), sie dürfte der erste Repräsentant aus der Reihe der N-Dialkylpseudoammoniumamine sein.[4]) Verdünnte Säuren führen die Base wieder in das Isochinoliniumsalz zurück, beim Kochen mit Alkoholen spaltet sich *Dimethylamin* ab und es entstehen die schon vorhin erwähnten *Carbinoläther*. Besonderes Interesse

[1]) Aus dem Dinitrophenylisochinoliniumchlorid entsteht unter denselben Bedingungen immer gleichzeitig etwas Arylisochinoliniumsalz [diese Annalen **396**, 122 (1913)].

[2]) Diese Annalen **396**, 122 (1913).

[3]) Die einfache Pseudoammoniumbase, das Carbinolamin hat nicht erhalten werden können.

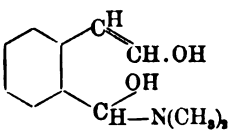
[4]) Vgl. Decker u. Becker, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 969 (1913).

Digitized by Google

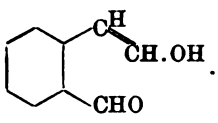
verdient das Verhalten der Verbindung beim Kochen mit *Dimethylamin* in alkoholischer Suspension; es findet Abscheidung von *Dinitronaphthylamin* statt, und das angesäuerte Filtrat gibt an Äther ein Öl ab, welches mit Nitrophenylhydrazin unter Bildung eines schön roten Körpers reagiert. Wahrscheinlich liegt in dem Öl der *Aldehydalkohol* in unreinem Zustande vor (vgl. den experimentellen Teil).

Es würde sich dann nur um eine hydrolytische Spaltung des *Pseudoammoniumamins* (XI) handeln, bei welcher 2 Mol. Wasser in Wirkung treten; unter Abspaltung von *Dinitronaphthylamin* entsteht zunächst Verbindung XII, welche weiter in *Dimethylamin* und den fraglichen *Aldehydalkohol* (XIII) zerfällt.

XII

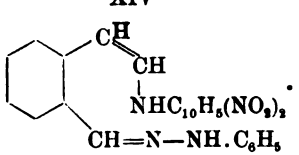


XIII

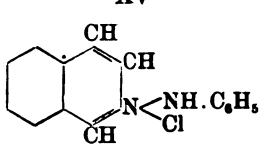


Mit *Phenylhydrazin* gibt das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid sowohl in kalter als auch in warmer alkoholischer Lösung ein gut krystallisierendes braunrotes *Hydrazid*; die gleiche Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Pseudobase. Wir fassen das *Hydrazid* in derselben Weise auf, wie die entsprechende Dinitrophenylverbindung[1]) und geben ihr die folgende Formel (XIV).

XIV



XV



Gegen alkoholische Salzsäure verhält sich das *Hydrazid* (XIV) genau wie das *Hydrazid* der *Dinitrophenylisochinoliniumreihe*; unter Abspaltung von *Dinitronaphthyl-*

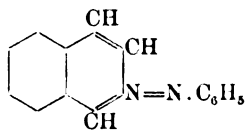
[1]) Zincke u. Weißpfenning, diese Annalen **396**, 110 (1913).

Digitized by Google

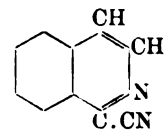
amin entsteht in leidlicher Ausbeute *Anilinoisochinoliniumchlorid* (XV), das bereits von Zincke und Weißpfenning untersucht worden ist.[1]) Soda und Alkali zersetzen die Anilinoverbindung unter Abscheidung eines dunkelroten Niederschlags, der sich unter Rückbildung des *Anilinosalzes* in Salzsäure löst.

Die Natur dieser roten Verbindung ist noch nicht sicher festgestellt worden; nach Zinckes Ansicht liegt in ihr ein Gemenge der *Pseudobase* mit einer eigenartigen *Azoverbindung* (XVI) vor, deren Entstehung aus dem Chlorid unter dem Einfluß von Alkali ohne weiteres verständlich ist; Analysen fehlen aber noch.

XVI



XVII



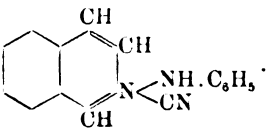
Die Reindarstellung der roten Verbindung ist auch jetzt nicht gelungen, wir haben uns mit der Analyse des aus reinem Material dargestellten Rohproduktes begnügen müssen. Die erhaltenen Resultate lassen aber keinen Zweifel darüber, daß das rote Produkt durch Abspaltung von Salzsäure aus der Anilinoverbindung (XV) entstanden ist und nur wenig Pseudobase enthält.

Von Interesse ist das Verhalten des roten Alkaliproduktes gegen Cyankalium, es wird dadurch in das *Nitril* der *Isochinaldinsäure* (XVII) übergeführt. Mit der oben gegebenen Formel (XVI) läßt sich diese Umwandlung gut verstehen; zunächst wird Addition von Cyanwasserstoff stattfinden; das dem Chlorid entsprechende Additionsprodukt (XVIII) ist aber nicht beständig, es geht in die *Pseudoform* über (XIX) und diese gibt unter Abspaltung von Anilin das *Nitril* (XVII).

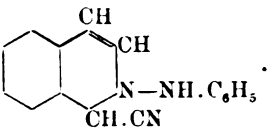
[1]) Diese Annalen 396, 111 (1913).

Digitized by Google

XVIII

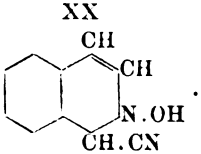


XIX

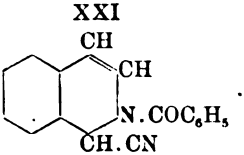


Das *Pseudoammoniumcyanid* (XIX) haben wir bei diesen Versuchen nicht isolieren können: es hat sich aber leicht aus dem *Anilinoisochinoliniumchlorid* durch Einwirkung von Cyankalium darstellen lassen. Alkali oder besser noch Cyankalium zersetzen das *Pseudocyanid*, neben Anilin[1]) entsteht das *Nitril* (XVII); konz. Salzsäure führt es dagegen hauptsächlich in das *Anilinoisochinoliniumsalz* zurück. Bei der Einwirkung von Alkali oder Cyankalium handelt es sich jedenfalls um einen hydrolytischen Prozeß, bei dem als Zwischenprodukt die Verbindung (XX) entstehen wird.

XX



XXI



Dem obigen *Pseudoammoniumcyanid* entsprechende Verbindungen — *Cyancyclaminane* — sind bereits aus der Acridin- und Chinolinreihe bekannt und näher untersucht worden.[2])

Ein völliges Analogon zu unserem *Pseudocyanid* liegt in dem von Reißert[3]) dargestellten *Benzoylcyandihydroisochinolin* (XXI) vor. Durch konz. Salzsäure zersetzt sich die Verbindung in *Benzaldehyd*, *Isochinaldinsäure* und deren *Amid* (XXII und XXIII).

---

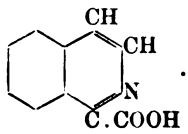
[1]) Der Nachweis von Anilin ist sicher gelungen, während bei der Spaltung des *Anilinoisochinoliniumchlorids* durch Reduktion nur das *Isochinolin*, nicht aber das Anilin nachgewiesen werden konnte [diese Annalen **396**, 129 (1913)].

[2]) Kaufmann und Albertini, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1999 und 3776 (1909); ebenda **44**, 2052 (1911). Vgl. auch Hantzsch und Kalb, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3109 (1899).

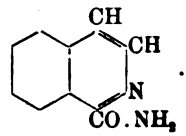
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3427 (1908).

Digitized by Google

XXII



XXIII



Die gleichen Verbindungen erhielten wir beim Behandeln des *Nitrils* mit Alkali; gegen Salzsäure ist es dagegen sehr beständig.

Experimenteller Teil.

1,3-Dinitronaphthyl-4-isochinoliniumchlorid,

Man verteilt 10 g feingepulvertes Dinitrochlornaphthalin in 100 ccm Alkohol, setzt 5 g Isochinolin zu, erhitzt etwa eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden und filtriert heiß von dem ausgeschiedenen ziegelroten Nebenprodukt ab, das mit wenig Methylalkohol nachgewaschen wird. Beim Erkalten scheidet sich zunächst etwas unverändertes Dinitrochlornaphthalin aus, dem sich später kleine derbe Krystalle des Chlorids beimengen; nach völligem Erkalten wird die Ausscheidung abgesaugt und das Filtrat zur Gewinnung einer weiteren Krystallisation eingedunstet oder mit Äther versetzt. Zur Reinigung zieht man das Rohprodukt mit kaltem Methylalkohol aus, filtriert vom Dinitrochlornaphthalin ab, fällt mit Äther aus und krystallisiert aus Methylalkohol-Äther unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure um. Die Ausbeute beträgt gegen 60 Proz. der berechneten.

Das *Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid* krystallisiert in kleinen derben Prismen oder in zu Büscheln vereinigten Spießen, die einen Stich ins Gelbliche zeigen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in heißem. Äthylalkohol löst es in der Kälte ebenfalls verhältnißmäßig

Digitized by Google

schwer, spielend leicht löslich ist es in Methylalkohol, unlöslich in Äther. Beim Erhitzen beginnt es bei ungefähr 100° zusammenzusintern, um bei 160—165° unter Zersetzung in die Komponenten zu schmelzen.

I. 0,1512 g gaben 0,3300 CO_2 und 0,0470 H_2O.
II. 0,1694 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 19° u. 737 mm Druck.
III. 0,1786 g „ 0,0653 AgCl.

	Ber. für $C_{19}H_{13}O_4N_3Cl$	Gef. I	II	III
C	59,75	59,52	—	—
H	3,17	3,48	—	—
N	11,02	—	11,09	—
Cl	9,29	—	—	9,05

Die Lösungen des *salzsauren Salzes* sind wie bei dem entsprechenden Pyridiniumchlorid infolge von geringer Dissoziation oder hydrolytischer Spaltung immer etwas gelblich gefärbt; Zusatz von Salzsäure hellt die Farbe auf. Beim Eindampfen der mit Salzsäure versetzten wäßrigen Lösung tritt keine Spaltung des Salzes ein; in rein wäßriger Lösung findet dagegen beim Eindampfen in geringem Maße Zersetzung statt. Auch beim Lösen in Essigsäureanhydrid zersetzt sich das Salz nicht.

Alkali, Soda und Ammoniak bewirken in der wäßrigen Lösung des Salzes braunviolette Niederschläge der *Pseudobase* (Carbinolform). Primäre Alkyl- und Arylamine wirken bei Gegenwart von Wasser in derselben Weise; in alkoholischer Lösung verläuft die Einwirkung verschieden; Benzpyridinfarbstoffe entstehen nicht. *Phenylhydrazin* führt Bildung eines *Hydrazids* herbei.

Das Nitrat und das Sulfat sind schwer löslich, sie können durch Zusatz von Salpetersäure bzw. Schwefelsäure aus dem Chlorid dargestellt werden.

Das *Nitrat* krystallisiert aus verdünnter Salpetersäure in farblosen kleinen Nädelchen, die gegen 170° unter Zersetzung schmelzen.

0,1606 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{13}O_7N_4$	Gef.
N	13,73	13,94

Digitized by Google

Hydrolytische Spaltung des Chlorids. Bildung von Dinitronaphthylisochinolinium-dinitronaphthylat. In merklicher Weise tritt die Spaltung in *Dinitronaphthol*, *Isochinolin* und *Salzsäure* erst bei Gegenwart von Natriumnitrit oder Natriumacetat ein: sie geht in wäßriger Lösung hier aber ebensowenig zu Ende wie bei der entsprechenden *Pyridiniumverbindung* (vgl. die vorhergehende Abhandlung), man erhält neben Isochinolin das *Dinitronaphthylat* des *Dinitronaphthylisochinoliniums*:

$$C_{10}H_5(NO_2)_2NC_9H_7-O-C_{10}H_5(NO_2)_2.$$

Die Hydrolyse tritt bei Gegenwart von Natriumacetat erst beim Erwärmen ein, in der Kälte scheidet sich die *Pseudobase* ab.

In warmer alkoholischer Lösung kann mit Natriumnitrit die Spaltung zu Ende geführt werden, man erhält neben Isochinolin das Natriumsalz des Dinitronaphthols. Natriumacetat wirkt weniger energisch, es scheidet sich auch das oben formulierte Dinitronaphtholsalz aus; in der Kälte findet dagegen langsam Abscheidung des Äthyläthers der Pseudobase statt.

In alkoholischer Lösung begünstigt auch *Isochinolin* die hydrolytische Spaltung; bei der Darstellung des Dinitronaphthylisochinoliniumchlorids bildet sich daher immer in erheblicher Menge die oben formulierte Dinitronaphtholverbindung.

Dinitronaphthylisochinolinium-dinitronaphthylat. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chlorids und kann leicht aus diesem Salz durch Hydrolyse oder durch Zusatz von Dinitronaphthol in alkoholischer Lösung dargestellt werden. Auch aus der Pseudobase oder deren Äthern läßt es sich durch Einwirkung von Dinitronaphthol erhalten. Zur Reinigung löst man unter Zusatz von etwas Isochinoliniumsalz in heißem Eisessig, setzt Alkohol zu, saugt nach dem Erkalten ab und wäscht mit heißem Alkohol aus.

Kleine ziegelrote Nädelchen, gegen 205° unter stürmischer Zersetzung schmelzend. Salzsäure zerlegt

Digitized by Google

die Verbindung in das Isochinoliniumsalz und Dinitronaphthol.

0,1808 g gaben 19,5 ccm Stickgas bei 17° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{27}N_5O_9$	Gef.
N	12,09	12,28

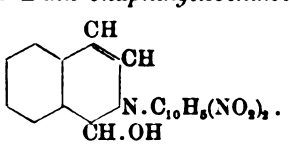
Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff verläuft in derselben Weise wie bei der Pyridiniumverbindung (vgl. die vorhergehende Abhandlung); in alkoholischer Lösung entsteht in glatter Reaktion das *Di-dinitronaphthylsulfid*, in wäßriger das *Dinitronaphthylmercaptan*, dem sich etwas *Disulfid* beimengen kann. Das Mercaptan und das Disulfid sind auch hier amorph und wenig charakteristisch erhalten worden.

Einwirkung von Alkalien auf das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid.

Carbinolbase und ihre Äther.

Alkali, Soda und Ammoniak fällen aus der wäßrigen Lösung des Chlorids die *Pseudobase* in der *Carbinolform* aus. Am glattesten verläuft die Einwirkung von Soda; in sehr geringer Menge bildet sich, namentlich bei Anwendung von Alkali, ein Nebenprodukt, wahrscheinlich eine Anhydrobase.

Carbinolform des Dinitronaphthylisochinoliniumhydroxyds,



Man löst 5 g Chlorid in 250 ccm Wasser und setzt 30 ccm 2n Sodalösung hinzu; die Flüssigkeit muß schwach alkalisch reagieren. Es entsteht ein braunvioletter amorpher Niederschlag, der nach einigem Stehen abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum auf Ton getrocknet wird.

Digitized by Google

Die Base bildet, in dieser Weise dargestellt, ein dunkelbraunes amorphes Pulver, das gegen 165° unter Dunkelfärbung zu schmelzen beginnt und gegen 200° unter stürmischer Zersetzung schmilzt. In Äther und Benzin ist die Base sehr schwer löslich, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Aus keinem dieser Lösungsmittel hat sie sich in guter Form wieder abscheiden lassen; für die Analyse wurde das Material aus reiner Substanz dargestellt und schließlich im Vakuum bei 50° getrocknet.

I. 0,1540 g gaben 0,3552 CO_2 und 0,0539 H_2O.
II. 0,1581 g „ 15,7 ccm Stickgas bei 16° und 753 mm Druck.

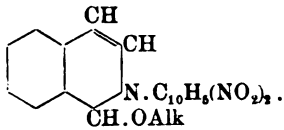
	Ber. für $C_{19}H_{13}O_5N_3$	Gef. I	II
C	62,79	62,90	—
H	3,61	3,92	—
N	11,57	—	11,50

Verdünnte Säuren, auch Essigsäure, lösen die Base, besonders leicht in frisch gefälltem Zustande, unter Rückbildung von Isochinoliniumsalz; immer blieb aber in geringer Menge eine rote Verbindung ungelöst zurück (vgl. unten). In eine indifferente Form[1]) hat sich die Base nicht überführen lassen; erhitzt man sie mit Wasser längere Zeit im Wasserbad, so tritt unter Zusammensintern Geruch nach Isochinolin auf und es bildet sich das oben beschriebene *Dinitronaphthylisochinolinium-dinitronaphthylat.* Zu dem gleichen Resultat gelangt man beim Erhitzen mit Aceton auf 100°. Erhitzt man die Base mit Essigsäureanhydrid, so geht sie in das gleich zusammengesetzte *Isochinolin-dinitronaphthylat* über. Kochen mit Alkoholen verwandelt sie in die *Carbinoläther*, mit *Phenylhydrazin* entsteht das unten beschriebene *Hydrazid*; *Amine* wirken verschieden je nach der Natur des angewandten Amins.

[1]) Zincke u. Weißpfenning, diese Annalen **396**, 119 (1913).

Digitized by Google

Äther der Carbinolbase,



Alk = CH_3, C_2H_5, C_4H_9 (iso).

Die Äther lassen sich leicht durch Kochen der Pseudobase mit den betreffenden Alkoholen darstellen; sie entstehen auch, wenn eine alkoholische Lösung des Chlorids mit Alkali, Soda oder besser Ammoniak versetzt wird. Es sind gut krystallisierende stark gefärbte Verbindungen, die sich in verdünnten Säuren unter Rückbildung von Isochinoliniumsalz farblos lösen. Leicht lassen sie sich durch Kochen mit Alkoholen ineinander überführen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gehen sie, wie die Pseudobase, in *Isochinolin-dinitronaphthylat* über.

Methyläther, $C_{19}H_{12}O_5N_3.CH_3$. Dunkelrote glänzende Nädelchen, bei 160° unter Zersetzung schmelzend, löslich in Methylalkohol, leicht löslich in Chloroform, Benzol und warmen Aceton.

I. 0,1580 g gaben 0,3620 CO_2 und 0,0586 H_2O.
II. 0,2006 g „ , auf nassem Wege verbrannt, 0,4688 CO_2.
III. 0,1541 g „ 15,3 ccm Stickgas bei 17° u. 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_5N_3$	Gef. I	II	III
C	63,64	62,49	63,74	—
H	4,01	4,15	—	—
N	11,14	—	—	11,39

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (auf 1 g Äther 2 ccm Anhydrid) geht der Methyläther mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich schöne gelbe Nadeln von *Isochinolin-dinitronaphthylat* ab, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden können. Schmelzpunkt 190° unter Zersetzung.

Digitized by Google

0,1839 g gaben 19,5 ccm Stickgas bei 19° u. 730 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2OH.C_9H_7N$		Gef.
N	11,57	11,75

Die gleiche Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von Isochinolin mit Dinitronaphthol in alkoholischer Lösung.

Äthyläther, $C_{19}H_{12}O_5N_3.C_2H_5$. Kleine braunviolette, schwach metallisch glänzende Blättchen, unter Dunkelfärbung und Zersetzung bei 150° schmelzend, leichter löslich als der Methyläther.

I. 0,1652 g gaben 0,3838 CO_2 u. 0,0652 H_2O.
II. 0,1566 g „ , auf nassem Wege verbrannt, 0,3715 CO_2.
III. 0,1553 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 17° u. 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_5N_3$	Gef. I	II	III
C	64,42	63,36	64,70	—
H	4,38	4,42	—	—
N	10,74	—	—	10,93

Isobutyläther, $C_{19}H_{12}O_5N_3.C_4H_9$. Aus dem Äthyläther durch Kochen mit der 20 fachen Menge Isobutylalkohol unter Zusatz von Tierkohle dargestellt und aus Isobutylalkohol umkrystallisiert. Der Äther scheidet sich zunächst als orangefarbiges Pulver ab, das beim Stehen im Lösungsmittel in stark glänzende, fast schwarze Krystalle übergeht. Schmelzp. 118° unter Zersetzung.

Salzsaures Salz der Anhydrobase. Formel VII oder VIII?

Wir haben diese Verbindung, welche schon in der Einleitung besprochen worden ist, in sehr geringer Menge beim Lösen der frisch gefällten Pseudobase in verdünnter Salzsäure in Form eines roten Pulvers erhalten.

Um sie auf diese Weise in größerer Menge darzustellen, löst man das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid in 100 Tln. Wasser, setzt konz. Alkali bis zur schwachen alkalischen Reaktion zu und säuert dann mit verdünnter Salzsäure an. Die sich abscheidende rote Verbindung wird abfiltriert, das Filtrat von neuem mit Alkali versetzt, wieder mit Salzsäure angesäuert und

Digitized by Google

dieses Verfahren so lange wiederholt, bis der größte Teil des Isochinoliniumsalzes zersetzt ist.[1])

Der in verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen und im Vakuum über Alkali getrocknet; er bildet dann ein leuchtend rotes Pulver, das gegen 110° unter vollständiger Zersetzung schmilzt.

I. 0,1561 g gaben 0,3498 CO_2 und 0,0514 H_2O.
II. 0,1626 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 15° u. 734 mm Druck.
III. 0,1962 g „ 0,0361 AgCl.

	Ber. für $C_{38}H_{25}O_9N_6Cl$	Gef. I	II	III
C	61,23	61,12	—	—
H	3,46	3,69	—	—
N	11,29	—	11,42	—
Cl	4,76	—	—	4,55

Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man die frisch gefällte Carbinolbase in eine methylalkoholische Lösung des Isochinoliniumchlorids einträgt und gut verreibt: man erhält zunächst eine braunrote Masse, die auf Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure in das rote Salz übergeht.

Die freie Base haben wir nicht isolieren können; sie bildet sich jedenfalls schon beim Behandeln des roten Salzes mit kaltem Wasser; man erhält ein braunrotes klebriges Produkt, welches mit verdünnter Salzsäure die rote Verbindung zurückbildet. Kocht man mit Wasser, so geht Isochinoliniumsalz in Lösung und die Pseudobase scheidet sich in verschmiertem Zustand ab. Alkali und Ammoniak zersetzen die rote Verbindung unter Bildung der Pseudobase.

Von konz. Salzsäure wird das rote *Anhydrosalz* in das normale Chlorid übergeführt; man suspendiert es in Methylalkohol, setzt etwas konz. Salzsäure zu und kocht,

[1]) In gleicher Weise läßt sich das schön rote Nitrat darstellen, welches aber schon durch stark verdünnte Salpetersäure in das normale Nitrat übergeführt wird. Oxalsäure und Essigsäure geben wenig charakteristische Produkte.

Digitized by Google

es tritt Lösung ein und nach dem Erkalten kann man mit Äther das Chlorid ausfällen. Erhitzt man dagegen mit methylalkoholischem Ammoniak, so tritt Lösung unter Bildung des *Methyläthers* der *Carbinolbase* ein, der sich beim Erkalten ausscheidet. Alkohol führt bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° Umwandlung der roten Verbindung in das *Dinitronaphthylisochinoliniumdinitronaphthylat* herbei, während Essigsäureanhydrid beim Erwärmen Spaltung in *Dinitronaphthylisochinoliniumsalz* und *Isochinolindinitronaphthylat* bewirkt.

Einwirkung von Aminen auf das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid, auf die Carbinolbase und deren Äther.

Ähnlich wie bei dem Dinitrophenylisochinoliniumchlorid verläuft auch hier die Einwirkung der Amine in wäßriger und in alkoholischer Lösung verschieden. In wäßriger Lösung entsteht die *Pseudobase*, gleichgültig welches Amin man anwendet; in kleiner Menge könnte vielleicht noch bei dem einen oder andern Amin eine Pseudoammoniumbase entstehen, näher untersucht haben wir diese Verhältnisse nicht. Neue Gesichtspunkte haben sich nur bei der Einwirkung von *Dimethylamin* ergeben. Wir stellen das Wichtigste kurz zusammen und verweisen auf die früheren Beobachtungen.[1])

Einwirkung von Anilin und p-Toluidin.

Das Isochinoliniumsalz wird in alkoholischer Lösung durch Anilin und p-Toluidin unter Abscheidung von *Dinitronaphthyl-phenylamin* bzw. *-tolylamin* zersetzt. Die Reaktion tritt langsam ein; versetzt man die Lösung bald nach dem Zusatz des Arylamins mit Äther, so scheidet sich unverändertes Isochinoliniumsalz aus. Auch ohne Lösungsmittel verläuft die Einwirkung der beiden Amine in derselben Weise. Augenscheinlich tritt zunächst Dissoziation in Isochinolin und Dinitrochlornaphthalin ein, und letzteres reagiert mit dem Arylamin.

[1]) Diese Annalen **396**, 121 (1913).

Digitized by Google

Das so dargestellte *Dinitronaphthylphenylamin* krystallisiert aus Eisessig oder Aceton in goldglänzenden orangefarbigen Blättchen vom Schmelzp. 180°; es ist identisch mit der von Ullmann[1]) dargestellten Verbindung.

Das *Dinitronaphthyl-p-tolylamin* krystallisiert in schönen orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 201°.

In ganz anderer Weise reagiert die *Carbinolbase* und ihre Äther mit Anilin und p-Toluidin; es tritt Abspaltung von *Dinitronaphthylamin* und Bildung von *Phenyl-* bzw. *p-Tolylisochinoliniumverbindung* ein. Man erhitzt die Base oder ihre Äther mit der 15—20fachen Menge Alkohol und 2 Tln. Anilin oder p-Toluidin 2 Stunden zum Sieden, läßt erkalten, übersättigt mit verdünnter Salzsäure und filtriert das ausgeschiedene Dinitronaphthylamin ab. Zur Reindarstellung des *Phenyl-* bzw. des *Tolylisochinoliniumchlorids* verfährt man nach der von Zincke und Weißpfenning[2]) befolgten Methode. Die Ausbeute ist gering.

Einwirkung von Methyl- und Äthylamin.

Isochinoliniumsalz und Carbinolbase verhalten sich hier gleich; in beiden Fällen wird *Dinitronaphthylamin* abgeschieden, und die Lösung enthält nach Zusatz von Salzsäure *Alkylisochinoliniumchlorid.* Eingehender ist nur die Einwirkung von Methylamin untersucht worden. 2 g Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid wurden in 40 ccm Alkohol gelöst, 2 ccm 33prozentiges alkoholisches Methylamin zugesetzt und das Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das doppelte Volumen Wasser zugesetzt, mit Salzsäure stark angesäuert und durch konz. Sublimatlösung das Methylderivat als Quecksilberdoppelsalz gefällt. Aus diesem Doppelsalz erhielten wir das *Methylisochinoliniumchlorid* in Form eines nicht krystallisierbaren Sirups; durch Behandeln mit Tierkohle, Fällen mit Äther aus der alko-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3936 (1900).

[2]) Diese Annalen **396**, 122 (1913).

Digitized by Google

holischen Lösung und Umlösen in Chloroform ließ es sich aber soweit reinigen, daß es im Exsikkator krystallinisch erstarrte. An der Luft zerflossen die Krystalle wieder. Ein zum Vergleich aus Isochinolin hergestelltes Präparat war auch hykroskopisch, krystallisierte aber aus Alkohol-Äther recht gut.

Es wurden deshalb aus beiden Präparaten die *Platindoppelsalze* dargestellt und verglichen; es stellte sich vollständige Übereinstimmung heraus, beide schmolzen bei 230°, und eine Mischprobe ergab keine Depression. Danach unterliegt es keinem Zweifel, daß das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid durch Methylamin in der angegebenen Weise zersetzt wird.

Auch die aus beiden Chloriden dargestellten *Nitrate*, welche mit 1 Mol. Salpetersäure krystallisierten, zeigten Übereinstimmung.[1])

Einwirkung von Dimethylamin.

Aus der alkoholischen Lösung des Isochinoliniumsalzes scheidet Dimethylamin, wenn es in geringer Menge zugesetzt wird, die *Äther* der *Pseudobase* ab, im Überschuß angewendet, entsteht dagegen die *Dimethylverbindung* der *Pseudoammoniumbase* (Formel XI), die sich bei längerer Einwirkung von viel Dimethylamin unter Abspaltung von Dinitronaphthylamin zersetzt.

Zur Darstellung der *Dimethylpseudoammoniumbase* löst man 1 g Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid in 20 ccm Methylalkohol, erwärmt gelinde und setzt 4 ccm 33prozentige alkoholische Dimethylaminlösung zu. Sofort tritt Abscheidung eines blauschwarzen krystallinischen Niederschlags ein, der nach einigem Stehen abgesaugt und mit Methylalkohol und Äther ausgewaschen wird. Zur Reinigung löst man in Benzol und setzt Benzin zu. Die Ausbeute beträgt 90 Proz. der berechneten. Die gleiche Verbindung erhält man, wenn in die benzolische Sus-

[1]) Dissertation S. 147.

Digitized by Google

pension des Isochinoliniumsalzes trocknes Dimethylamin eingeleitet wird; man filtriert vom ausgeschiedenen salzsauren Dimethylamin ab und fällt mit Benzin aus.[1])

Die *Pseudoammoniumverbindung* (Formel XI) bildet stark glitzernde, tief blaustichige dunkle Schüppchen, die unscharf gegen 155° unter Zersetzung schmelzen. In Aceton, Benzol und Chloroform ist die Verbindung leicht löslich, in Äther und Benzin schwer löslich.

I. 0,1612 g gaben 20 ccm Stickgas bei 16° u. 745 mm Druck.
II. 0,1097 g „ 13,7 „ „ „ 16° „ 748 „ „

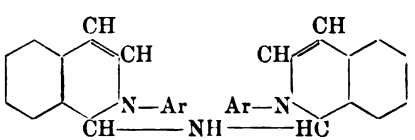
	Ber. für $C_{21}H_{18}O_4N_4$	Gef. I	II
N	14,36	14,21	14,36

I aus analysenreinem Material dargestellt, II aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Das Verhalten der Verbindung ist ganz das der Deckerschen *Pseudoammoniumamide*. Beim Behandeln mit verdünnten Säuren, selbst mit Essigsäure, wird ein Isochinoliniumsalz zurückgebildet. Durch Kochen mit Alko-

---

[1]) Die einfache Aminbase haben wir nicht darstellen können, sondern nur das *Imin*. Wird in eine methyl-alkoholische Lösung des Isochinoliniumsalzes ein kräftiger Strom von Ammoniak eingeleitet, so entsteht wesentlich nur der Methyläther der Pseudobase. Läßt man das Ammoniak bei Gegenwart von Benzol einwirken, so entsteht das *Imin*:



$Ar = C_{10}H_5(NO_2)_2$.

1 g Isochinoliniumsalz wurde in 20 ccm Benzol möglichst fein verteilt und Ammoniak eingeleitet. Es tritt Lösung mit dunkelroter Farbe ein; man filtriert vom Salmiak ab und versetzt mit viel Benzin. Es scheidet sich ein schwarzer pulveriger Körper aus (0,25 g), welcher der obigen Formel entsprechen dürfte (N ber. 13,87, N gef. 13,99). Mit verdünnten Säuren regeneriert er Isochinoliniumsalz, beim Erwärmen mit Methylalkohol entsteht der Methyläther der Pseudobase.

Die Benzinlauge enthält noch viel Imin, es hat sich aber nicht in reinem Zustand daraus abscheiden lassen.

Digitized by Google

holen entstehen die betreffenden *Äther* der *Pseudobase*, umgekehrt gehen diese Äther in alkoholischer Lösung durch einen großen Überschuß von Dimethylamin in die Pseudoammoniumverbindung über.

Spaltung durch Dimethylamin. Bei der Spaltung der Pseudoammoniumbase durch Dimethylamin, die zur Abscheidung von Dinitronaphthylamin führt, kann es sich nur um einen hydrolytischen Prozeß handeln, bei dem als weiteres Produkt der schon von Zincke und Weißpfenning[1]) gesuchte Aldehyd:

$$HO{-}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}CHO \quad \text{oder} \quad OHC{-}CH_2{-}C_6H_4{-}CHO$$

entstehen sollte. Allem Anschein nach ist das auch der Fall, isolieren haben wir ihn allerdings nicht können, aber doch Reaktionen beobachtet, die für sein Vorhandensein sprechen.

3 g Isochinoliniumsalz wurden in 60 ccm Alkohol gelöst, 12 ccm 33 prozentige alkoholische Dimethylaminlösung zugesetzt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die zunächst sich ausscheidende Pseudoammoniumbase unterliegt bald der Zersetzung, und Dinitronaphthylamin scheidet sich ab. Nach etwa 2 Stunden ist die Zersetzung beendet, man läßt erkalten, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, setzt ausreichend Salzsäure zu und filtriert. Eine Probe des Filtrats verharzte beim Eindampfen, nach dem Ausschütteln mit Äther dagegen nicht. Die Gesamtmenge wurde deshalb nach dem weiteren Verdünnen mit Wasser ausgeäthert und der Äther verdunstet. Es hinterblieb ein gelbliches Öl (0,5—0,6 g) von schwach heliotropartigem Geruch, das in essigsaurer Lösung mit p-Nitrophenylhydrazin einen schön roten scheinbar krystallinischen Körper lieferte. Durch Auskochen mit Benzol gereinigt, sinterte er unter Dunkelfärbung gegen 175° zusammen und schmolz unscharf unter Zersetzung bei 185—190°. Zu weiteren Versuchen reichte die erhaltene Menge nicht aus.

[1]) Diese Annalen **396**, 103 (1913).

Digitized by Google

Einwirkung von Phenylhydrazin.
Anilinoisochinoliniumchlorid und Umwandlungsprodukte.

Phenylhydrazinverbindung,

$C_{10}H_5(NO_2)_2-NH-CH=CH-C_6H_4-CH=N-NH.C_6H_5$.

Man löst 10 g Isochinoliniumsalz in 200 ccm warmem Alkohol und setzt nach und nach ein Gemisch von 10 ccm Phenylhydrazin mit 10 ccm Alkohol zu. Es tritt Rotfärbung ein und das Hydrazid scheidet sich, zunächst noch etwas schmierig, aus. Beim Stehen wird es krystallinisch. Man saugt ab, wäscht mit heißem Alkohol und dann mit heißem, salzsäurehaltigen Wasser gut aus, Ausbeute 10 g. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Aceton.

Das *Hydrazid* bildet braunrote, goldig glänzende Schüppchen, die bei etwa 145° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist es fast unlöslich, in warmem Benzol löst es sich schwer, leichter in warmem Chloroform und in warmem Aceton.

I. 0,1545 g gaben 0,3735 CO_2 und 0,0588 H_2O.
II. 0,1773 g „ 23,9 ccm Stickgas bei 19° u. 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{19}O_4N_5$	Gef. I	Gef. II
C	66,19	65,93	—
H	4,23	4,26	—
N	15,45	—	15,51

Von alkoholischer Salzsäure wird die Verbindung leicht unter Bildung von *Dinitronaphthylamin* und *Anilinoisochinoliniumchlorid* gespalten.

Anilinoisochinoliniumchlorid, $C_9H_7N(NHC_6H_5)Cl$.

Diese bereits von Zincke und Weißpfenning[1]) beschriebene Verbindung läßt sich leicht und mit guter Ausbeute aus dem Phenylhydrazid darstellen. Man verfährt genau nach der für die Darstellung aus der Dinitrophenylverbindung gegebenen Vorschrift. In bezug auf Eigenschaften und Verhalten stimmen unsere Beobach-

[1]) Diese Annalen **396**, 127 (1913).

Digitized by Google

tungen mit den früheren überein. Näher studiert haben wir die Einwirkung von Alkali und von Cyankalium.

Alkaliprodukt des Anilinoisochinoliniumchlorids.

Alkali scheidet aus der wäßrigen Lösung des Anilinosalzes einen roten Niederschlag ab, der sich unter Rückbildung des Salzes in verdünnter Salzsäure löst. Wie Zincke und Weißpfenning[1]) annehmen, liegt hier ein Gemenge der *Pseudobase* mit einer eigenartigen *Azoverbindung* vor, die durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Anilinosalz entsteht. Eine Trennung beider Verbindungen ist nicht gelungen, auch Analysen fehlen noch.

Bei Wiederholung der Versuche zeigte sich, daß ein großer Überschuß von Alkali die Bildung der roten Verbindung, des vermeintlichen Azoderivats, fördert. 1 g Anilinoisochinoliniumchlorid wurde in 100 ccm Wasser gelöst und 20 ccm 2n-Sodalösung zugesetzt, der Niederschlag war rotbraun und etwas klebrig, wurde aber beim Stehen krystallinisch; er wurde abgesaugt, gut ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet und so analysiert. Die erhaltenen Resultate lassen deutlich erkennen, daß der rote Körper der Hauptsache nach aus dem Anilinosalz durch Abspaltung von Salzsäure entstanden ist, daß also die gegebene Formel:

$$C_6H_7N{=}N.C_6H_5$$

durchaus wahrscheinlich erscheint.

I. 0,1970 g gaben 0,5718 CO_2 und 0,0972 H_2O.
II. 0,1956 g „ auf nassem Wege verbrannt, 0,5762 CO_2.
III. 0,1674 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 14° u. 752 mm Druck.

	Ber. für die Pseudobase $C_{13}H_{14}ON_2$	für die Azoverbindung $C_{13}H_{12}N_2$	Gef. I	II	III
C	75,59	81,78	79,16	80,34	—
H	5,92	5,49	5,52	—	—
N	11,77	12,73	—	—	12,75

Auch das Verhalten des Sodaproduktes spricht zugunsten der Azoformel.

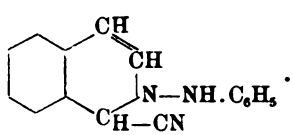
[1]) Diese Annalen **396**, 129 (1913).

Digitized by Google

Einwirkung von Cyankalium. Überführung in das Nitril der Isochinaldinsäure. Läßt man das rote Sodaprodukt mit einer mäßig konz. Lösung von Cyankalium unter häufigem Umschütteln stehen, so verschwindet die rote Farbe des Körpers und geht in eine schwach rötliche über. Gleichzeitig macht sich ein Geruch nach Carbylamin bemerkbar. Der Niederschlag wird in heißem Methylalkohol gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert und vorsichtig Wasser zugesetzt. Das *Nitril* scheidet sich dann in feinen verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 93° ab; es ist in den folgenden Abschnitten näher charakterisiert worden.

Der Verlauf dieser Umwandlung ist bereits in der Einleitung dargelegt worden; das fraglos als Zwischenprodukt entstehende *Anilinoisochinoliniumpseudocyanid* haben wir aus dem Anilinoisochinoliniumchlorid darstellen können.

Anilinoisochinoliniumpseudocyanid,



Das Pseudocyanid entsteht aus dem Anilinoisochinoliniumchlorid durch Einwirkung von Cyankalium. Man löst das Chlorid in 50 Tln. Wasser und setzt eine konz. Lösung von Cyankalium im Überschuß zu. Es entsteht eine rote ölige Fällung, die sich bald zusammenballt; man wäscht mit Wasser und erhitzt dann mit wenig Methylalkohol, läßt erkalten, reibt bis die ölige Ausscheidung krystallinisch wird, und krystallisiert aus Methylalkohol um.

Das *Pseudocyanid* bildet fast farblose, schwach rosa angehauchte Nädelchen, die bei 110° unter Dunkelfärbung schmelzen. In warmem Methyl- und Äthylalkohol löst es sich ziemlich leicht mit roter Farbe, die durch Spaltung in Blausäure und den Azokörper bedingt ist und beim Erkalten wieder zurückgeht. Äther löst mit gelbroter Farbe, ebenso Chloroform und Benzol, in denen

Digitized by Google

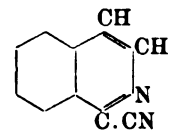
die Verbindung leicht löslich ist: beim Erhitzen nehmen diese Lösungen eine dunkelrote Farbe an.

0,1618 g gaben 24 ccm Stickgas bei 15° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$	Gef.
N	17,01	17,02

Eisessig löst das *Pseudocyanid* unter Abspaltung von Blausäure und Bildung von *Anilinoisochinoliniumacetat.* Mit konz. Salzsäure entsteht das entsprechende *Chlorid*, die Reaktion verläuft aber nicht glatt. Von Cyankalium wird das *Pseudocyanid* in methylalkoholischer Lösung unter Abspaltung von *Anilin* in das *Isochinaldinsäurenitril* übergeführt; ähnlich wirkt Natriummethylat, während wäßriges Alkali in komplizierter Weise reagiert, es tritt Geruch nach Carbylamin auf und neben der Azoverbindung bildet sich ein in verdünnter Salzsäure unlösliches Produkt.

Nitril der Isochinaldinsäure,



Die Überführung der Pseudobase in das Nitril gelingt am besten in methylalkoholischer Lösung mit Cyankalium. Man erhitzt das Pseudocyanid mit wenig Methylalkohol und etwas Cyankalium, bis alles in Lösung gegangen ist und die anfangs dunkelrote Lösung eine gelbrote Farbe angenommen hat, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol um. Auch mit Natriummethylat läßt sich das Nitril darstellen, die Reaktion vollzieht sich in der Kälte. Das bei der Bildung des Nitrils entstehende Anilin kann den alkoholischen Filtraten mit Äther entzogen und durch Eigenschaften und Verhalten leicht nachgewiesen werden.

Das *Isochinaldinsäurenitril* krystallisiert in farblosen, fein verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 93°, in Alkohol ist es leicht löslich, in kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, leichter in heißem.

Digitized by Google

I. 0,1592 g gaben 0,4546 CO_2 und 0,0576 H_2O.
II. 0,1378 g „ 21,5 ccm Stickgas bei 13° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_6N_2$	Gef. I	Gef. II
C	77,89	77,88	—
H	3,93	4,05	—
N	18,19	—	18,08

Gegen konz. Salzsäure ist das *Nitril* recht beständig, durch konz. Schwefelsäure wird es bei gelindem Erwärmen in das *Amid* übergeführt, beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht die *Säure*.

Isochinaldinsäure und Isochinaldinsäureamid.

(Formel XXII und XXIII.)

Beide Verbindungen sind bereits von Reißert[1]) aus dem *Benzoylcyandihydroisochinolin* durch Behandeln mit konz. Salzsäure dargestellt worden. Aus dem *Nitril* lassen sie sich durch Kochen mit 33prozentiger Kalilauge erhalten, das *Amid* auch durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure.

Das *Amid* wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Schmelzp. 168—169°.

Die *Säure* wurde zunächst als Kalisalz abgeschieden, dieses in das Kupfersalz übergeführt, die Säure mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, und aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzp. 162°.

Die so dargestellten beiden Verbindungen stimmten in allen Eigenschaften mit den von Reißert erhaltenen und uns freundlichst zur Verfügung gestellten Präparaten überein.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3428 (1905).

(Geschlossen den 7. März 1915.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Register

über

Band 405, 406, 407 und 408,

bearbeitet von Dr. *E. Weitz.*

Sachregister.

A.

Acetessigsäure, $C_4H_6O_3$.

Aceto-kresol, $C_9H_{10}O_2$.

— -xylol, $C_{10}H_{12}O$.

Acetyl-aceton, $C_5H_8O_2$.

— -oxychlormethoxycumaron, $C_{11}H_9O_4Cl$.

— -salicylsäure, $C_9H_8O_4$.

Acidooxalotriamminkobaltiverbb., Cis-trans-Isomerie, Werner **405**, 216, 234.

Aldehyde, spektr. Verh. v. arom. —, v. Auwers **408**, 215ff., 226.

Althaea rosea, Farbst. d. —, s. Althaein.

Althaein, $C_{22}H_{22}O_{12}$.

Amino-anthrachinoncarbonsäure, $C_{15}H_9O_4N$.

— -dihydrokollidin, $C_8H_{14}N_2$.

— -diindyl, $C_{16}H_{13}N_3$.

— -indol, $C_8H_8N_2$.

— -methyläthylessigsäure, $C_5H_{11}O_2N$.

— -toluolsulfosäure, $C_7H_9O_3NS$.

— -tolylmethylsulfid, $C_8H_{11}NS$.

tert. Amylaminphosphin-oxyd, $C_{15}H_{36}ON_3P$.

— -säure, $C_5H_{14}O_3NP$.

Amylen, C_5H_{10}.

— -nitrol-acetessigsäure, $C_9H_{15}O_4N$.

— - — -äthylacetessigsäure, $C_{11}H_{19}O_4N$.

— - — -methylacetessigsäure, $C_{10}H_{17}O_4N$.

— - — -propylacetessigsäure, $C_{12}H_{21}O_4N$.

Anisaldehyd, $C_8H_8O_2$.

Anilinoisochinolinium-hydroxyd. $C_{15}H_{14}ON_2$.

— -pseudocyanid, $C_{16}H_{13}N_3$.

Anisolsulfosäure, $C_7H_8O_4S$.

Anissäure, $C_8H_8O_3$.

Anthaeridon, $C_{21}H_{11}O_3N$.

Anthocyane, s. Cyanin, Idaein, Pelargonin, Delphinin, Önin, Myrtillin, Althaein, Malvin, Päonin; Konstit. der —, Willstätter-Mallison **408**, 18ff., färberische Eigensch. 28, Tabelle der — 124ff., 146; Variationen der —, Willstätter-Mallison **408**, 147ff.; Vork. mehrerer — in einer Pflanze 149, Schwankungen im — -Gehalt 151, Abh. d. Farbe v. d. Reakt. d. Zellsafts 154, ebenso v. d. Vork. gelber

Digitized by Google

Pigmente 156; Gewinnung d. — (Übersicht) 160.

Anthocyanidine, Konstit., Willstätter-Mallison **408**, 18ff., Beziehg. zu d. Flavonolen 21, 24, Tabelle der — 124ff., 146.

Anthrachinon-acridone, Synth., Schaarschmidt **405**, 96ff., 102, Farbe u. Färb-Eigensch. 110.

— -imidazol, $C_{15}H_8O_2N_2$.

— -imidazole, Schaarschmidt **407**, 176ff., Darst. 177, Farbe u. Farbstoffcharakter 181.

— -methylanthrapyridonacridon, $C_{32}H_{16}O_5N_2$.

Anthrachinonyl-anthrachinon-dihydroimidazol, $C_{29}H_{16}O_4N_2$.

— - — -imidazol, $C_{29}H_{14}O_4N_2$.

— -benzimidazol, $C_{21}H_{12}O_2N_2$.

Aquopentamminchrominitrat, u. Einw. v. Oxalsäure, Werner **405**, 220.

Arylschwefelchloride, Zincke **406**, 103ff.

Äthoxy-cumarilsäure, $C_{11}H_{10}O_4$.

— -cumaron, $C_{10}H_{10}O_2$.

— -dimethoxybromdisulfiddiphenylsulfon, $C_{32}H_{32}O_{10}S_4Br_2$.

— -thionaphthen, $C_{10}H_{10}OS$.

sek. Äthyl-amin-oxychlorphosphin, $C_4H_{12}ON_2ClP$.

— - — -phosphinsäure, $C_2H_8O_3NP$.

sek. — - — - — -, $C_4H_{13}O_2N_2P$.

— -cyclohexen, C_8H_{14}.

— -isopropyl-butylcarbinol, $C_{10}H_{22}O$.

— - — -butylencarbinol, $C_{10}H_{20}O$.

— -sulfophosphazoäthylamin, $C_4H_{11}N_2SP$.

B.

Benzal-cumaranone (s. d. Cumaranone), Umwandl. in Flavonole, v. Auwers-Pohl **405**, 243ff., Einfl. d. Substit. 253, 256, Reaktionsverlauf 258ff.

— -methoxy-chlorcumaranon, $C_{16}H_{11}O_3Cl$.

— - — -cumaranon, $C_{16}H_{12}O_3$.

Benzoyl-acetessigsäure, $C_{11}H_{10}O_4$.

— -aceton, $C_{10}H_{10}O_2$.

— -essigsäure, $C_9H_8O_3$.

Benzyl-methyl-oxypropionsäure, $C_{11}H_{14}O_3$.

— - — -propionsäure, $C_{11}H_{14}O_2$.

Blütenfarbstoffe, s. Anthocyane.

Blutfarbstoff, Hämopyrrol u. Phonopyrrolcarbonsäuren, Piloty-Stock-Dormann **406**, 342ff., Konstit. d. — 348ff.

Borneol, $C_{10}H_{18}O$.

Brechwurzel, Alkaloide der echten —, Hesse **405**, 1ff., prozent. Gehalt 49, therapeut. Wirkg. 52.

Bromphenylmethylazopyrazol, $C_{20}H_{16}N_6Br_2$.

C.

Camphen, $C_{10}H_{16}$.

Carbomethoxyverbindungen von Phenolcarbonsäuren s. diese.

Cephaelin, $C_{28}H_{38}O_4N_2$.

Chlor-acetohydrochinondimethyläther, $C_{10}H_{11}O_3Cl$.

— -cumaranon, $C_8H_5O_2Cl$.

— -cumarandiondimethylamidoanil, $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl$.

— -dinitronaphthalin, $C_{10}H_5O_4N_2Cl$.

— -methoxy-chloracetophenol, $C_9H_8O_3Cl_2$.

— - — -cumaranon, $C_9H_7O_3Cl$.

— - — -flavonol, $C_{16}H_{11}O_4Cl$.

— - — -phenol, $C_7H_7O_2Cl$.

Chlorooxalotriamminkobalt, cis- u. trans-Verb., Werner **405**, 234. 235.

Chlor-oxychloracetophenon, $C_8H_6O_2Cl_2$.

— -phenol, C_6H_5OCl.

— -phenylmethylazopyrazol, $C_{20}H_{16}N_6Cl_2$.

— -resorcindimethyläther, $C_8H_9O_2Cl$.

Chrom, -Verbb. mit komplex geb. Oxalsäure; I. Monooxaloverbb., Werner **405**, 212ff., s. Oxalodiaquoäthylendiamin-, — -diäthylendiamin-, — -hydroxoaquoäthylendiamin-, — -tetrammin-salze; s. a. Oxalopentamminsalze. II. Dioxaloverbb., Werner **406**, 261ff., s. Dioxalo-

Digitized by Google

acetatoaquo-, -äthylendiamin-, -diacetato-, -diammin-, -diaquo-, -dihydroxo-, -glykokoll-, -hydroxoaquo-chromiate. s. a. Dibromodiaquodiammin-Cr-Salze, Tetraoxalodiolchromiate, Tetrarhodanatodiamminchromiate.

Cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2$.

Cinchotin, $C_{19}H_{24}ON_2$.

Cineol, $C_{10}H_{18}O$.

Cinnamoylacetophenon, $C_{17}H_{14}O_2$.

Cumaranon, $C_8H_6O_2$.

Cumarilsäure, $C_9H_6O_3$.
— -ester, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 268.

Cumaron, C_8H_6O.
— -derivate, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 261.

Cyan-aminoanthrachinon, $C_{15}H_8O_2N_2$.
— -anthrachinonylaminomethylanthrapyridon, $C_{32}H_{17}O_4N_3$.
— -bromanthrachinon, $C_{15}H_6O_2NBr$.
— -chlorphenylaminoanthrachinon, $C_{21}H_{11}O_2N_2Cl$.
— -dianthrachinonylamin, $C_{29}H_{14}O_4N_2$.

Cyanidin, $C_{15}H_{10}O_6$.

Cyanin, $C_{27}H_{30}O_{16}$.

Cyan-methylaminoanthrachinon, $C_{16}H_{10}O_2N_2$.
— -phenylaminoanthrachinon, $C_{21}H_{12}O_2N_2$.

Cyclo-hexan, C_6H_{12}.
— -pentylidencyclopentanon, $C_{10}H_{14}O$.

D.

Dahlie. Gehalt u. Darst. v. Cyanin u. Pelargonin, Willstätter-Mallison **408**, 151, 155, 161, 162, wechselnder Cyaningehalt 153, Vork. gelber Pigmente 158.

Dehydroindigodiimin, $C_{16}H_{10}N_4$.

Dekahydronaphthalin, $C_{10}H_{18}$.

Delphinidin, $C_{15}H_{10}O_7$.

Delphinin, $C_{41}H_{38}O_{21}$.

Desmotrope Verbb., s. Isomere.

Desoxycinchonin, $C_{19}H_{22}N_2$.

Desylessigsäure, $C_{16}H_{14}O_3$.

Diacetbernsteinsäure, $C_8H_{10}O_6$.

Diacetyl-benzoylmethan, $C_{12}H_{12}O_3$.
— -propan, $C_7H_{12}O_2$.

Diamino-anthrachinon, $C_{14}H_{10}O_2N_2$.
— -diindyl, $C_{16}H_{14}N_4$.

Di-[aminomethoxyphenyl]-disulfid, $C_{14}H_{16}O_2N_2S_2$.

Dianisaldibromaceton, $C_{19}H_{16}O_3Br_2$.

Dianthrachinonacridon, $C_{29}H_{13}O_5N$.

Diäthylcarbobenzonsäure, $C_{18}H_{18}O_2$.

Dibenzal-aceton, $C_{17}H_{14}O$.
— -cyclopentanon, $C_{19}H_{16}O$.
— -dibromaceton, $C_{17}H_{12}OBr_2$.
— -dichloraceton, $C_{17}H_{12}OCl_2$.
— -monobromaceton, $C_{17}H_{13}OBr$.

Dibenzoyl-acetylmethan, $C_{17}H_{14}O_3$.
— -methan, $C_{15}H_{12}O_2$.

Dibromodiaquodiamminchrombromid, Werner **406**, 277.

Dibrom-dimethoxythianthren, $C_{14}H_{10}O_2S_2Br_2$.
— -methylheptanon, $C_8H_{14}OBr_2$.
— -phoron, $C_9H_{12}OBr_2$.

Dichlor-biscumaronindigo, $C_{16}H_6O_4Cl_2$.
— -oxindigo, $C_{16}H_6O_4Cl_2$.
— -phoron, $C_9H_{12}OCl_2$.
— -resorcindimethyläther, $C_8H_8O_2Cl_2$.

Di-(cyananthrachinonyl)-diaminoanthrachinon, $C_{44}H_{20}O_6N_4$.

Didepside, v. Oxybenzoesäuren, Lepsius **406**, 11ff.

Dihydro-desoxy-cinchonin, $C_{19}H_{24}N_2$.
— - — -cinchotin, $C_{19}H_{26}N_2$.
— -naphthalin, $C_{10}H_{10}$.
— -pyrranthrahydrochinonjodid, $C_{14}H_{17}ON_2J$.

Diindyl, $C_{16}H_{12}N_2$.

Diisonitrosodiindyl, $C_{16}H_{10}O_2N_4$.

Diisopropylcyclopenten, $C_{11}H_{20}$.

Diketo-anilidobiscumaran, $C_{22}H_{15}O_4N$.

Digitized by Google

Diketo-dimethylamidoanilidobis-cumaran, $C_{24}H_{20}O_4N_2$.
— -octan, $C_8H_{14}O_2$.
1,5-Diketone, Verh. ungesätt. —, Baeyer-Piccard **407**, 333, do. gesätt., 334.
Dimethoxy-flavonol, $C_{17}H_{14}O_5$.
— -thianthren, $C_{14}H_{12}O_2S_2$.
Dimethyl-aminoanilinodichlorbis-cumaranon, $C_{24}H_{18}O_4N_2Cl_2$.
— -äthoxy-hydantoyl-amid, $C_8H_{13}O_4N_3$.
— - — - — -carbaminsäure, $C_9H_{13}O_6N_3$.
— - — -isoharnsäure, $C_9H_{12}O_4N_4$.
— -äthyl-pyrrol, $C_8H_{13}N$.
— - — - — -carbonsäure, $C_9H_{13}O_2N$.
— -biscumaronindigo, $C_{18}H_{12}O_4$.
— -chlorisoharnsäure, $C_7H_7O_3N_4Cl$.
— -cumarilsäure, $C_{11}H_{10}O_3$.
— -cumaron, $C_{10}H_{10}O$.
— -cyclo-hexadien, C_8H_{12}.
— - — -hexanol, $C_8H_{16}O$.
— - — -hexen, C_8H_{14}.
— - — - — -on, $C_8H_{12}O$.
— -diäthyl-pyrocolldicarbonsäure, $C_{18}H_{18}O_6N_2$.
— - — -pyrranthrachinon, $C_{16}H_{18}O_2N_2$.
— - — -pyrranthranol, $C_{16}H_{20}ON_2$.
— -dimethylamidoanilidobis-cumaranon, $C_{26}H_{24}O_4N_2$.
— -dioxy-biscumaron, $C_{18}H_{14}O_4$.
— - — -dehydrobiscumaran, $C_{18}H_{16}O_4$.
— -emetin, $C_{32}H_{44}O_5N_2$.
— -furfuran, C_6H_8O.
— -harnsäure, $C_7H_8O_3N_4$.
— - — -dichlorid, $C_7H_8O_3N_4Cl_2$.
— - — -glykol, $C_7H_{10}O_5N_4$.
— - — - — -diäthyläther, $C_{11}H_{18}O_5N_4$.
— - — - — -dimethyläther, $C_9H_{14}O_5N_4$.
— -isoharnsäure, $C_7H_8O_3N_4$.
— -isopropylcyclohexen, $C_{11}H_{20}$.
— -methoxy-hydantoyl-amid, $C_7H_{11}O_4N_3$.
— - — - — -carbaminsäure, $C_8H_{11}O_6N_3$.
— - — -isoharnsäure, $C_8H_{10}O_4N_4$.
— -methoxylpyroxoniumbase, $C_8H_{12}O_3$.
Dimethyl-oxy-äthoxydihydro-harnsäure, $C_9H_{14}O_5N_4$.
— - — -chlordihydroharnsäure, $C_7H_9O_4N_4Cl$.
— - — -dihydroharnsäure, $C_7H_{10}O_4N_4$.
— - — -methoxydihydroharnsäure, $C_8H_{12}O_5N_4$.
— - — -propoxydihydroharnsäure, $C_{10}H_{16}O_5N_4$.
— -pyron, $C_7H_8O_2$.
— -pyrrol-acetylcarbonsäure, $C_9H_{11}O_3N$.
— - — -carbonsäure, $C_7H_9O_2N$.
— - — -dicarbonsäure, $C_8H_9O_4N$.
Dinitro-chlorbenzol, $C_6H_3O_4N_2Cl$.
— -naphthol, $C_{10}H_6O_5N_2$.
— -naphthyl-disulfid, $C_{20}H_{10}O_8N_4S_2$.
— - — -isochinolinium-hydroxyd, $C_{19}H_{13}O_5N_3$.
— - — - — -chlorid, $C_{19}H_{12}O_4N_3Cl$.
— - — -mercaptan, $C_{10}H_6O_4N_2S$.
— - — -pyridinium-hydroxyd, $C_{15}H_{11}O_5N_3$.
— - — - — -chlorid, $C_{15}H_{10}O_4N_3Cl$.
— - — -sulfid, $C_{20}H_{10}O_8N_4S$.
Di-[nitrotolyl]-aminonaphthyl-sulfid, $C_{24}H_{19}O_4N_3S_2$.
Dinitro-tolyl-disulfid, $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$.
— - — -disulfoxyd, $C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$.
— - — -schwefel-dimethylamin, $C_9H_{12}O_2N_2S$.
— - — - — -imin, $C_{14}H_{13}O_4N_3S_2$.
— - — - — -methylimin, $C_{15}H_{15}O_4N_3S_2$.
— - — - — -oxyd, $C_{14}H_{12}O_5N_2S_2$.
Dioxalo-acetatoaquochromiate, Werner **406**, 269, 323, trans-Salze (Na, Ba, Ag) 323, cis-Salze (Ba, Ag) 325.
— -äthylendiaminchromiate (von K, Ag, Sr, Anilin, Chinolin), Werner **406**, 263, 286ff., KJ-Add.-Prod. d. K-Salzes 286.
— -diacetatochromiate, Werner **406**, 269, 325, trans-Na, Ag-Salz 326, cis-Ag-Salz 327.
— -diamminchromiate (von NH_4, K, Na, Li, Rb, Cs), Werner **406**, 262, 276ff.

Digitized by Google

Dioxalo-diaquochromiate (rote chromoxalsaure Salze), Konstit., cis-trans-Isom., Werner **406**, 266, Verh. 265ff., Darst. 295, trans-Salze (K, Na, Li, Rb, Cs, NH_4, Äthylendiamin, Ca, Sr, Ba, Ag, Mg, Pb, Zn) 298ff., cis-Salze (K, NH_4, Rb, Cs) 304ff., Einw. v. Glykokoll 271, 327.
— -dihydroxochromiate, Konstit., Verh., Werner **406**, 268, 318, trans-Salze (K, Ag, Pb) 320, cis-Salze (Ca, Ag) 322.
— -glykokollchromisaure Salze (K, Ba), Werner **406**, 271, 327.
— -hydroxoaquochromiate, Konstit., Werner **406**, 267, Verh. 307, trans-Salze (K, Na, Li, Rb, Cs, NH_4, Äthylendiamin, Ca, Sr, Ba, Ag, Zn) 310ff., cis-Salze (K, Rb, Cs, NH_4, Ba, Ca, Ag) 315ff., Überg. in Diol-Salze 329.
— -triamminkobaltisäure, u. K-, NH_4-, Pyridin-Salz, Werner **406**, 262 (Konstit.), 273ff.
Di-(oxybenzoesäure), $C_{14}H_{10}O_5$.
Dioxy-biscumaron, $C_{16}H_{10}O_4$.
— -cumaronthionaphthen, $C_{16}H_{10}O_3S$.
— -dehydrobiscumaran, $C_{16}H_{12}O_4$.
— -thianthren, $C_{12}H_8O_2S_2$.
Diphenyl-cyclo-pentan, $C_{17}H_{18}$.
— - — - — -dion, $C_{17}H_{14}O_2$.
— - — -pentenolon, $C_{17}H_{14}O_2$.
Disyringasäure, $C_{18}H_{18}O_9$.

E.

Emetin, $C_{30}H_{40}O_5N_2$.
Enole, Konstit.-Best., Scheiber-Herold **405**, 295ff., Einw. v. Ozon 300ff.
Eserolin, $C_{13}H_{18}ON_2$.

F.

Flavonol, $C_{15}H_{10}O_3$.
Flavonole, a. Benzalcumaranonen, v. Auwers-Pohl **405**, 243ff.; Beziehungen zu Anthocyanidinen, Willstätter-Mallison **408**, 21, 24, 27.
Formylphenylessigsäure, $C_9H_8O_3$.
Furanderivate, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 257.
Furfuran, C_4H_4O.

G.

Galgantöl, Bestandteile, Fromm-Fluck **405**, 181ff.
Geruchseigenschaften, Abhäng. d. — isom. Verbb. v. d. Konstit. (Derivv. v. Methylheptenonen), Wallach **408**, 184, 200.
Glykokoll, $C_2H_5O_2N$.
Guttapercha, Regenerat a. d. Hydrochlorid, Ozonspaltg. dess., Harries **406**, 195; Lichtenberg **406**, 228.

H.

Hämin, Konstit., Red. (Hämopyrrole u. Phonopyrrolcarbonsäuren), Piloty-Stock-Dormann **406**, 343ff., 348ff.
Hämopyrrole (a—g), Ausbeute der verschied. — aus Hämin, Piloty-Stock-Dormann **406**, 343, Konstit. 345ff., Trennung 356ff., — d: $C_9H_{15}N$; — g: $C_{10}H_{17}N$.
Heidelbeere, Farbst. d. — (s. Myrtillin), Willstätter-Zollinger **408**, 83ff., 103. Untersch. v. Farbst. d. Weins 88, 96.
Heptonylcarbinol, $C_8H_{16}O_2$.
Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$.
Hexa-hydrodesoxycinchonin, $C_{19}H_{28}N_2$.
— -methyl-pyrranthrachinon, $C_{16}H_{18}O_2N_2$.
— - — -pyrranthranol, $C_{16}H_{20}ON_2$.
Homosalicylaldehyd, $C_8H_8O_2$.
Hydrierungswärmen aromatischer Kohlenwasserstoffe, Roth-v. Auwers **407**, 164, 169.
Hydro-chelidonsäure, $C_7H_{10}O_5$.
— -ipecamin, $C_{28}H_{38}O_4N_2$.
Hydroxooxalotriamminkobalt, Werner **405**, 227.
Hypokaffein, $C_8H_{10}O_4N_4$.

Digitized by Google

I.

Idaein, $C_{21}H_{20}O_{11}$.
Imidazole, s. Anthrachinonimidazole.
Iminodiindyl, $C_{16}H_{11}N_3$.
Indigo, $C_{16}H_{10}O_2N_2$.
— -diimin, $C_{16}H_{12}N_4$.
Ipecacuanha, s. Brechwurzel.
Ipecamin, $C_{28}H_{36}O_4N_2$.
Isoamylsulfophosphazoamylamin, $C_{10}H_{23}N_2SP$.
Isobutyl-aminphosphinsäure, $C_4H_{12}O_3NP$.
sek. — - — -, $C_8H_{21}O_2N_2P$.
— -oxyphosphazoisobutylamin, $C_8H_{19}ON_2P$.
— -sulfophosphazoisobutylamin, $C_8H_{19}N_2SP$.
Isobutyro-anisol, $C_{11}H_{14}O_2$.
— -kresol, $C_{11}H_{14}O_2$.
— -toluol, $C_{11}H_{14}O$.
Isobutyryl-buttersäure, $C_8H_{14}O_3$.
— -butyraldehyd, $C_8H_{14}O_2$.
— -isopropylbuttersäure, $C_{11}H_{20}O_3$.
Isochinaldinsäure, $C_{10}H_7O_2N$.
— -nitril, $C_{10}H_6N_2$.
Isochinolin, C_9H_7N.
Isodihydrodesoxycinchonin, $C_{19}H_{24}N_2$.
Isomere, Zahl der —n bei merotropen u. desmotropen Verbb., Michael **406**, 137ff. (Formylphenylessigester).
Isomerie, cis-trans. — bei Acidooxalotriamminkobaltisalzen, Werner **405**, 216, 234.
Isomethylheptenon, $C_8H_{14}O$.
Isonitrosoindol, $C_8H_6ON_2$.
Isopropyl-butylcarbinol, $C_8H_{18}O$.
— -butylenketon, $C_8H_{14}O$.
— -butylketon, $C_8H_{16}O$.
— -cyclo-pentanol, $C_8H_{16}O$.
— - — -penten, C_8H_{14}
— - — - — -on, $C_8H_{12}O$.
— -methyl-acetyl-cyclo-pentan, $C_{11}H_{20}O$.
— - — - — - — -penten, $C_{11}H_{18}O$.
— - — -oxäthylcyclopentan, $C_{11}H_{22}O$.
Isothujon, $C_{10}H_{16}O$.

J.

Jodtolylmethylsulfid, C_8H_9SJ.

K.

Kautschuk, Konstit., Harries **406**, 173ff.: Ozonspaltg. d. Na-Isoprenkautsch. 180, Hydrochlorkautsch. u. „Regenerat I" daraus 181, 200, Ozonspaltg. u. Konstit. d. Reg. I 181ff., 202ff., Hydrochlorid v. Reg. I, „Reg. II" 194, therm. Dissoz. d. Hydrochlorkautsch. 195ff., neue Formulierg. d. Kautsch. 197 ff. Umwandl.-Prodd. d. Hydrohalogen-Kautschukarten, Lichtenberg **406**, 227ff.: Chlorhydr., Bromid, Nitrosit v. Reg. I 230, 231; Reg. Ia u. Hydrochlorid, Nitrosit dess. 231, 232; Reg. II, u. Hydrochlorid, Bromid, Nitrosit, Ozonid u. Spaltg. dess. 233ff.; therm. Dissoz. d. Hydrohalogg. d. Parakautsch. 236. Depolymerisation d. Parakautsch. in Lösung 238.
Ketodihydrothionaphthen, C_8H_6OS.
Ketone, Darst. cycl. —, Schaarschmidt **405**, 95ff., 102; α-Chlor- u. -Bromsubstit.-Prodd. v. α,α'-ungesätt. —n, Hellthaler **406**, 151ff.; spektr. Verh. v. arom. —, v. Auwers **408**, 215ff., 226.
Kobalt, -Verbb. m. komplex geb. Oxalsäure; I. Monooxaloverbb., Werner **405**, 212ff., s. Chlorooxalotriammin-, Hydroxo- — -, Nitro- — -, Oxaloaquotriammin-, Rhodanatooxalotriamminsalze. II. Dioxalotriamminkobaltisäure s. d.
Kohlenwasserstoffe, Verbrennungs- u. Hydrierungswärmen aromat. —, Roth-v. Auwers **407**, 152ff., 164ff., 169.
Kornblume, Farbst. d. —, s. Cyanin, Vork. v. Pelargonin, Willstätter-Mallison **408**, 149, wechselnder Cyanin-Gehalt 152.

Digitized by Google

M.

Malve, Farbst. d. schwarzen —, s. Althaein, do. d. wilden —, s. Malvin.
Malvidin, $C_{17}H_{14}O_7$.
Malvin, $C_{29}H_{34}O_{17}$.
Merotrope Verbb., s. Isomere.
Methoxy-acetophenon, $C_9H_{10}O_2$.
— -benzaldehyd, $C_8H_8O_2$.
— -benzoesäure, $C_8H_8O_3$.
— -chloracetophenol, $C_9H_9O_3Cl$.
— -cumaran-dion, $C_9H_6O_4$.
— - — -on, $C_9H_8O_3$.
— -cumarilsäure, $C_{10}H_8O_4$.
— -cumaron, $C_9H_8O_2$.
— -flavonol, $C_{16}H_{12}O_4$.
— -oxychloracetophenon, $C_9H_9O_3Cl$.
— -phenylendiazosulfid, $C_7H_6ON_2S$.
— -phenylmercaptan, C_7H_8OS.
— -thionaphthen, C_9H_8OS.
Methyl-acetophenon, $C_9H_{10}O$.
— -acetylcyclopentan, $C_8H_{14}O$.
— -äthoxy-cumarilsäure, $C_{12}H_{12}O_4$.
— - — -cumaron, $C_{11}H_{12}O_2$.
— - — -hydantoyl-amid, $C_7H_{11}O_4N_3$.
— - — - — -carbaminsäure, $C_8H_{11}O_6N_3$.
— -äthyl-cyclohexadien, C_9H_{14}.
— - — -pyrrol, $C_7H_{11}N$.
— - — - — -carbonsäure, $C_8H_{11}O_2N$.
— - — - — -dicarbonsäure, $C_9H_{11}O_4N$.
— -chlorcyclopentan, $C_6H_{11}Cl$.
— -cumarandion, $C_9H_6O_3$.
— - — -dimethylamidoanil, $C_{17}H_{16}O_2N_2$.
— -cumaranon, $C_9H_8O_2$.
— -cumarilsäure, $C_{10}H_8O_3$.
— -cumaron, C_9H_8O.
— -cyclo-hexen, C_7H_{12}.
— - — -hexenonäthancarbonsäure, $C_9H_{12}O_3$.
— - — -pentancarbonsäure, $C_7H_{12}O_2$.
— - — -pentanol, $C_6H_{12}O$.
— -dihydrodesoxycinchotin, $C_{20}H_{28}N_2$.
— -flavonol, $C_{16}H_{12}O_3$.
Methyl-heptan-dion, $C_8H_{14}O_2$.
— - — -ol, $C_8H_{18}O$.
— - — -on, $C_8H_{16}O$.
— -hepten-dion, $C_8H_{12}O_2$.
— - — -on, $C_8H_{14}O$.
— -isopropyl-butylencarbinol, $C_8H_{18}O$.
— - — -cyclohexadien, $C_{10}H_{16}$.
— -methoxy-cumarilsäure, $C_{11}H_{10}O_4$.
— - — -cumaron, $C_{10}H_{10}O_2$.
— - — -hydantoyl-amid, $C_6H_9O_4N_3$.
— - — - — -carbaminsäure, $C_7H_9O_6N_3$.
— -methylimino-äthoxyhydantoyl-amid, $C_8H_{14}O_3N_4$.
— - — - — -carbaminsäure, $C_9H_{14}O_5N_4$.
— - — -methoxyhydantoyl-amid, $C_7H_{12}O_3N_4$.
— - — - — -carbaminsäure, $C_8H_{12}O_5N_4$.
— -thionaphthen, C_9H_8S.
Monobrommethylheptanon, $C_8H_{15}OBr$.
Monoisonitrosodiindyl, $C_{16}H_{11}ON_3$.
Myrtillidin, $C_{16}H_{12}O_7$.
Myrtillin, $C_{22}H_{22}O_{12}$.

N.

Nitrile, arom., Überf. in Ringketone, Schaarschmidt **405**, 102.
Nitro-chlortolylmethylsulfoxyd, $C_8H_6O_3NSCl$.
— -oxalotriamminkobalt, cis- u. trans-, Werner **405**, 236.
— -thenoylbenzoesäure, $C_{12}H_7O_5NS$.
— -thiophanthrenchinon, $C_{12}H_5O_4NS$.
— -toluolsulfosäure, $C_7H_7O_5NS$.
— -tolyl-acetonylsulfid, $C_{10}H_{11}O_3NS$.
— - — -acetophenylsulfid, $C_{15}H_{13}O_3NS$.
— - — -amino-naphthylsulfid, $C_{17}H_{14}O_2N_2S$.
— - — - — -tolyldisulfid, $C_{14}H_{14}O_2N_2S_2$.
— - — -äthyl-sulfid, $C_9H_{11}O_2NS$.
— -— - — -sulfoxyd, $C_9H_{11}O_3NS$.

Digitized by Google

Nitro-tolyl-dimethylaminophenyl-sulfid, $C_{15}H_{16}O_2N_2S$.
— - — -mercaptan, $C_7H_7O_2NS$.
— - — -methoxysulfid, $C_8H_9O_3NS$.
— - — -methyl-sulfid, $C_8H_9O_2NS$.
— - — - — -sulfoxyd, $C_8H_9O_3NS$.
— - — -naphtholsulfid, $C_{17}H_{13}O_3NS$.
— - — -phenolsulfid, $C_{13}H_{11}O_3NS$.
— - — -rhodanid, $C_8H_6O_2N_2S$.
— - — -schwefel-amin, $C_7H_8O_2N_2S$.
— - — - — -anilid, $C_{13}H_{12}O_2N_2S$.
— - — - — -bromid, $C_7H_6O_2NSBr$.
— - — - — -chlorid, $C_7H_6O_2NSCl$.
— - — - — -methyl-amin, $C_8H_{10}O_2N_2S$.
— - — - — - — -anilid, $C_{14}H_{14}O_2N_2S$.
— - — - — -naphthalidid, $C_{17}H_{14}O_2N_2S$.
— - — - — -toluid, $C_{14}H_{14}O_2N_2S$.
— - — -sulfinsäure, $C_7H_7O_4NS$.

Norcephaelin, s. Cephaelin, $C_{28}H_{38}O_4N_2$.
Noremetin, s. Emetin, $C_{30}H_{40}O_5N_2$.

O.

Önidin, $C_{17}H_{14}O_7$.
Önin, $C_{23}H_{24}O_{12}$.
Oxal-aceton, $C_5H_6O_4$.
— -acetophenon, $C_{10}H_8O_4$.
— -essigsäure, $C_4H_4O_5$.
Oxalo-aquotriamminkobaltisalze, Werner **405**, 227ff.
— -diaquoäthylendiaminchromisalze, Werner **405**, 238ff.
— -diäthylendiaminchromisalze, Werner **405**, 222ff.
— -diglykokollchromisaures K, Werner **406**, 328.
— -hydroxoaquoäthylendiaminchrom, Werner **405**, 239.
— -tetramminchromi-nitrat und -jodid, Werner **405**, 221.
Oxindigo, $C_{16}H_8O_4$.
— -weiß, $C_{16}H_{10}O_4$.
Oxy-acetophenon, $C_8H_8O_2$.
— -aldehyde, spektr. Verh. v. arom. — u. Äthern, v. Auwers **408**, 223ff.
Oxy-benzoesäure, $C_7H_6O_3$.
— -benzoyl-oxybenzoesäure, $C_{14}H_{10}O_5$.
— - — -syringasäure, $C_{16}H_{14}O_7$.
— -ketone, spektr. Verh. v. arom. — u. Äthern, v. Auwers **408**, 223ff.
— -phosphazo-benzol, $C_{24}H_{20}O_2N_2P_2$.
— - — - — -anilid, $C_{24}H_{22}O_2N_4P_2$.
— - — - — -chlorid, $C_{12}H_{10}O_2N_2Cl_2P_2$.
— - — - — -methylanilid, $C_{26}H_{26}O_2N_4P_2$.
— - — - — -piperidid, $C_{22}H_{30}O_2N_4P_2$.
— - — -toluol, $C_{28}H_{28}O_2N_2P_2$.
— - — - — -methylanilid, $C_{28}H_{30}O_2N_4P_2$.
— - — - — -piperidid, $C_{34}H_{34}O_2N_4P_2$.
— - — - — -toluid, $C_{28}H_{30}O_2N_4P_2$.
— - — - — -toluidchlorid, $C_{21}H_{23}O_2N_3ClP_2$.
— - — -verbindungen, aliphatisch., Michaelis **407**, 290, 298ff.; aromat. 291, 305, 316ff., Verh. ders. 324ff.
— -säureester, spektr. Verh. v. arom. — u. Äthern, v. Auwers **408**, 223ff.
— -thionaphthen, C_8H_6OS.
— - — -aldehyd, $C_9H_6O_2S$.
— -thionaphthenylglyoxylsäure, $C_{10}H_6O_4S$.
— -toluylaldehyd, $C_8H_8O_2$.

P.

Päonidin, $C_{16}H_{12}O_6$.
Päonie, Farbst. d. —, s. Päonin.
Päonin, $C_{28}H_{32}O_{16}$.
Pelargonidin, $C_{15}H_{10}O_5$.
Pelargonie, Farbst. d. Scharlach- —, s. Pelargonin, Vork. v. Cyanin in —, Willstätter-Mallison **408**, 150, 155, wechselnder Pelargonin-Gehalt 152.
Pelargonin, $C_{27}H_{30}O_{15}$.
Pentadekatetron, $C_{15}H_{24}O_4$.
Phenyl-anthrachinonimidazol, $C_{21}H_{12}O_2N_2$.
— -methyl-amino-anilinopyrazol, $C_{16}H_{16}N_4$.

Digitized by Google

Phenyl-methyl-amino-chlorpyrazol, $C_{10}H_{10}N_3Cl$.
— - — - — -pyrazol, $C_{10}H_{11}N_3$.
— - — -azo-benzol-chlorpyrazol, $C_{16}H_{13}N_4Cl$.
— - — - — - — -pyrazol, $C_{16}H_{14}N_4$.
— - — - — -dichlorpyrazol, $C_{20}H_{16}N_6Cl_2$.
— - — - — -naphthol-chlorpyrazol, $C_{20}H_{15}ON_4Cl$.
— - — - — - — -pyrazol, $C_{20}H_{16}ON_4$.
— - — - — -pyrazol, $C_{20}H_{18}N_6$.
— - — - — -pyrazolonchlorpyrazol, $C_{20}H_{17}ON_6Cl$.
— - — - — -pyrazolpyrazolon, $C_{20}H_{18}ON_6$.
— - — - — -toluolchlorpyrazol, $C_{17}H_{15}N_4Cl$.
— - — -buttersäure, $C_{11}H_{14}O_2$.
— - — -dimethylaminochlorpyrazol, $C_{12}H_{14}N_3Cl$.
— - — -dioxyaminopyrazol, $C_{10}H_{11}O_2N_3$.
— - — -hydrazopyrazol, $C_{20}H_{20}N_6$.
— - — -isocrotonsäure, $C_{11}H_{12}O_2$.
— - — -monochlorazopyrazol, $C_{20}H_{17}N_6Cl$.
— - — -oxybuttersäure, $C_{11}H_{14}O_3$.
— - — -phenylazimidopyrazol, $C_{16}H_{13}N_5$.
— - — -phenylendiaminopyrazol, $C_{16}H_{16}N_4$.
— -oxy-phosphazo-pseudocumol, $C_{30}H_{32}O_2N_2P_2$.
— - — - — -toluol, $C_{26}H_{24}O_2N_2P_2$.
— -phosphinsäure, $C_6H_7O_3P$.
Phonopyrrol, Piloty-Stock-Dormann **406**, 370.
— -carbonsäuren (a–d), Ausbeute d. verschied. — aus Hämin, Piloty-Stock-Dormann **406**, 343, Konstit. 345ff., Trenng. 366ff.; —a = —b (iso) = $C_9H_{13}O_2N$; —c = —d = $C_{10}H_{15}O_2N$.
Phoron, $C_9H_{14}O$.
Phosphinsäuren, Ester v. aliphat. N- — (s. d. Sren.), Michaelis **407**, 294ff.
Phosphor, org. Verbb. des —s m. d. Stickstoff, Michaelis **407**, 290ff., ringförmige Verbb. 305ff.
Phyllopyrrol (s. a. Hämopyrrol d), Zerleg., Piloty-Stock-Dormann **406**, 360.
Physostigmin, $C_{15}H_{21}O_2N_3$.
Physostigmol, $C_{10}H_{11}ON$.
Pinakolin-alkohole, Umlag. cycl. —, Meerwein **405**, 130ff.
— -umlagerung v. cycl. Pinakolinalkoholen, Meerwein **405**, 129ff.
Preiselbeere, Farbst. d. —, s. Idaein.
Propio-anisol, $C_{10}H_{12}O_2$.
— -kresol, $C_{10}H_{12}O_2$.
— -toluol, $C_{10}H_{12}O$.
Propyl-aminphosphinsäure, $C_3H_{10}O_3NP$.
sek. — - — -, $C_6H_{17}O_2N_2P$.
— -oxyphosphazopropylamin, $C_6H_{15}ON_2P$.
— -sulfophosphazopropylamin, $C_6H_{15}N_2SP$.
Psychotrin, $C_{28}H_{36}O_4N_2$.
Pyrranthrachinone (Pyrrindochinone), Piloty-Wilke-Blömer **407**, 1ff., Bildungsweisen 2ff., Red. 6ff.

R.

Rhodanatooxalotriamminkobalt, Werner **405**, 236.
Rittersporn, Farbst. d. —s, s. Delphinin.
Rose, Farbst. d. —, s. Cyanin, Vork. gelber Pigmente, Willstätter-Mallison **408**, 157.
Rutin, $C_{27}H_{32}O_{16}$.

S.

Salicyl-aldehyd, $C_7H_6O_2$.
— -säure, $C_7H_6O_3$.
Säureester, spektr. Verh. v. arom. —, v. Auwers **408**, 215ff., 226.
Semidinumlagerung in der Pyrazolreihe, Michaelis-Schäfer **407**, 231.
Spektrochemische Untersuchungen, v. Auwers **408**, 212ff.; I. Spektrochemie d. Benzolderivate 214ff.: Einfl. d. Orts-

Digitized by Google

isomerie bei arom. Aldehyden, Ketonen u. Säureestern 215ff. (Einfluß v. para-ständ. Methyl 216, v. Methoxyl 220), Beziehh. zwischen arom. Oxyaldehyden, -ketonen u. -säureestern u. deren Äthern 223ff., Wirkung von Hydroxylsubstit. 226, theoret. Betracht. 227ff. II. Spektrochemie d. heterocycl. Verbb. 255ff.: Tab. über Furan- u. Thiophenverbb. 257, Cumaron- u. Thionaphthenverbb. 261, Cumarilsäureester 268; Zusammenfassung 283.

Stickstoff, org. Verbb. des Phosphors m. d. —, Michaelis **407**, 290ff.

Stockrose, Farbst. d. —, s. Althaein.

Sulfinsäureäthoxydimethoxydiphenylsulfon, $C_{16}H_{18}O_7S_2$.

Sulfophosphazoverbindungen, aliphat., Michaelis **407**, 291, 298ff.

Syringasäure, $C_9H_{10}O_5$..

Syringoyloxybenzoesäure, $C_{16}H_{14}O_7$.

T.

Terpene und ätherische Öle, 117. Abh., Wallach **408**, 163ff., 118. Abh., **408**, 183ff., 119. Abh., **408**, 202ff.

Tetra-chlordiindyl, $C_{16}H_8N_2Cl_4$.
— -hydro-benzol, C_6H_{10}.
— - — -desoxy-cinchonin, $C_{19}H_{26}N_2$.
— - — - — -cinchotin, $C_{19}H_{28}N_2$.
— - — -linalool, $C_{10}H_{22}O$.
— - — -naphthalin, $C_{10}H_{12}$.
— -methyl-diäthyl-pyrranthrachinon, $C_{18}H_{22}O_2N_2$.
— - — - — -pyrranthranol, $C_{18}H_{24}ON_2$.
— - — -pyrranthrachinon, $C_{14}H_{14}O_2N_2$.
— - — -pyrranthranol, $C_{14}H_{16}ON_2$.
— - — -pyrranthron, $C_{14}H_{16}ON_2$.
— -oxalodioldichromiate, Werner **406**, 267, 329ff. (NH_4, Na).
— -rhodanatodiamminchromisäure, NH_4-Salz, Werner **406**, 276.

Thenoylbenzoesäure, $C_{12}H_8O_3S$.

Thermochemische Untersuchungen, Roth-v. Auwers **407**, 109ff.; I. Arbeit mit der Verbrennungsbombe (Arbeitsweise, Bestimmung des Wasserwerts, Eichsubstanzen, Vorausberechnung d. molek. Verbr.-Wärme), Roth **407**, 112ff.; II. Verbr. flüchtiger Subst. in d. calorim. Bombe, Roth-Wallasch **407**, 134ff.; III. Verbr.-Wärmen aromatisch. Kohlenwasserstoffe u. deren Hydrierungsprodukte, Roth-v. Auwers **407**, 145ff., 152ff., Perhydrierungswärmen v. aromat. Körpern 148, Differenzen d. einzelnen Hydrier.-Stufen 164ff., Normalwerte dafür 169.

Thianthren, $C_{12}H_8S_2$.

Thio-acetanisid, $C_9H_{11}ONS$.
— -naphthen, C_8H_6S.
— - — -cumaronindigo, $C_{16}H_8O_3S$.
— - — -derivate, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 261.

Thiophanthrenchinon, $C_{12}H_6O_2S$.

Thiophen, C_4H_4S.
— -derivate, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 257.

Thuja-menthen, $C_{10}H_{18}$.
— -menthol, $C_{10}H_{20}O$.
— -menthon, $C_{10}H_{18}O$.
— -menthylamin, $C_{10}H_{21}N$.

Toluyl-aldehyd, C_8H_8O.
— -methylcarbinol, $C_9H_{12}O$.
— -säure, $C_8H_8O_2$.

Tolyl-oxyphosphazobenzol, $C_{26}H_{24}O_2N_2P_2$.
— -phosphinsäure, $C_7H_9O_3P$.
— -thienylketon, $C_{12}H_{10}OS$.

Tri-anthrachinonacridon, $C_{44}H_{18}O_8N_2$.
— -methoxyflavonol, $C_{18}H_{16}O_6$.
— -methyl-äthylen, C_5H_{10}.
— - — -cyclo-pentanon, $C_8H_{14}O$.
— - — - — -pentenon, $C_8H_{12}O$.
— - — -spirodihydantoin, $C_8H_{10}O_4N_4$.

Digitized by Google

U.

Undekatrion, $C_{11}H_{18}O_3$.

V.

Verbrennungs-bombe, s. Thermochem. Unterss.
— -wärmen, s. Thermochemische Unterss.
Viola tricolor, Farbe, Gehalt an Rutin (Violaquercitrin), Willstätter-Mallison **408**, 158.
Violaquercitrin, $C_{27}H_{32}O_{16}$.

W.

Weintraube, Farbst. d. — (s. Önin), Willstätter-Zollinger **408**, 83ff., 90, Unterscheidg. v. ähnl. Anthocyanen **88**, 96.

X.

Xanthopyrrolcarbonsäure, $C_{10}H_{15}O_2N$.
Xylenol, $C_8H_{10}O$.

Formelregister.

C_2-Gruppe.

$C_2H_2O_4$ Oxalsäure, Metallverbb. m. komplex gebundener —, I. (Monooxaloverbb.) Werner **405**, 212ff. (s. Chrom u. Kobalt); II. (Dioxaloverbb.), Werner **406**, 261ff.

2 III

$C_2H_5O_2N$ Glykokoll, kompl. Oxalo- — -chromiate, Werner **406**, 271, 327.

2 IV

$C_2H_8O_3NP$ Äthylamin-N-phosphinsäure, Äthylester, Michaelis **407**, 294, Phenylester 295.

C_3-Gruppe.

$C_3H_4O_4$ Malonsäure, Konstit. u. Ozonspaltg. d. Esters, Scheiber-Herold **405**, 315, 332.

3 IV

$C_3H_{10}O_3NP$ Propylamin-N-phosphinsäure, Äthylester, Michaelis **407**, 295, Phenylester 296.

C_4-Gruppe.

C_4H_4O Furfuran, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 270.

$C_4H_4O_5$ Oxalessigsäure, Konstit. u. Ozonspaltg. d. Esters, Scheiber-Herold **405**, 316, 332.

C_4H_4S Thiophen, Kond. m. Phthalsäureanhydrid, Steinkopf **407**, 94, 99.

Digitized by Google

$C_4H_6O_3$ Acetessigsäure, Konstit. u. Ozonspaltg. d. Esters, Scheiber-Herold **405**, 315, 332.

4 IV

$C_4H_{11}N_2SP$ Äthylsulfophosphazoäthylamin, Michaelis **407**, 302.

$C_4H_{12}O_3NP$ Isobutylamin-N-phosphinsäure, Äthyl- u. Phenylester, Michaelis **407**, 296.

$C_4H_{13}O_2N_2P$ sek. Äthylamin-N-phosphinsäure, Chlorid, Michaelis **407**, 297.

4 V

$C_4H_{12}ON_2ClP$ Sek. Äthylamin-N-oxychlorphosphin, Michaelis **407**, 297.

C_5-Gruppe.

C_5H_{10} Trimethyläthylen (Amylen)Umwandl. in Trimethylcyclopentenon, Wallach **408**, 202ff., Einw. v. Acetessigestern a. d. Nitrosat des —s (Amylennitrolacetessigsäuren s. d.) 205, 209.

5 II

C_5H_5N Pyridin, Einw. a. Chlordinitronaphthalin, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 285, 293.

$C_5H_6O_4$ Oxalaceton, Konstit. u. Ozonspaltg. d. Esters, Scheiber-Herold **405**, 319, 332.

$C_5H_8O_2$ Acetylaceton, Konstit. u. Ozonspaltg., Scheiber-Herold **405**, 317, 332.

5 III

$C_5H_{11}O_2N$ α-Aminomethyläthylessigsäure, Fischer-v. Grävenitz **306**, 1ff., dl- — 4, dl-Formylverb. u. Spaltg. in opt. akt. 5, d- — 7, Verh. v. d. — geg. Br + NO 2, 9, Einw. v. HNO_2 10.

5 IV

$C_5H_{14}O_3NP$ Amylamin-N-phosphinsäure, Äthylester, Michaelis **407**, 297.

C_6-Gruppe.

C_6H_6 Benzol, Verbrennungs- u. Hydrierungswärme, Roth-v. Auwers **407**, 152, 164.

C_6H_{10} Tetrahydrobenzol, Eig., thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 153, 164.

C_6H_{12} Cyclohexan, thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 154, 164.

6 II

C_6H_8O Dimethylfurfuran, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 271.

$C_6H_{11}Cl$ 1,1-Methylchlorcyclopentan, Meerwein **405**, 171.

$C_6H_{12}O$ 1,1-Methylcyclopentanol, Meerwein **405**, 170.

Digitized by Google

6III

C_6H_5OCl p-Chlorphenol, Chloracetylverb., Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 368.

$C_6H_7O_3P$ Phenylphosphinsäure, Anilid, p-Toluid, Michaelis **407**, 324, saures Anilinsalz 327, Anilid-äthylester 330.

$C_6H_9O_4N_3$ 1-Methyl-5-methoxyhydantoylamid, Biltz-Damm **406**, 92, Acetylverb. 94, 96.

6IV

$C_6H_3O_4N_2Cl$ 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol, Schmelzp., Borsche-Rantscheff **406**, 101.

$C_6H_{15}ON_2P$ n-Propyloxyphosphazopropylamin, Michaelis **407**, 299.

$C_6H_{15}N_2SP$ n-Propylsulfophosphazopropylamin, Michaelis **407**, 303.

$C_6H_{17}O_2N_2P$ sek. Propylamin-N-phosphinsäure, Äthylester, Michaelis **407**, 298.

C_7-Gruppe.

C_7H_8 Toluol, thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 154, 166.

C_7H_{12} Methyl-1-cyclohexen-1, Eig., thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 154, 166.

7II

$C_7H_6O_2$ Benzoesäure, $HgCy_2$-Verb. d. Hg-Salzes, Gerngroß-Kersasp **406**, 252; — als calorim. Eichsubstanz, Roth **407**, 177ff.

Salicylaldehyd, spektrochem. Verh. d. —s, d. Methyläthers u. d. Acetylesters, v. Auwers **408**, 238, 239.

$C_7H_6O_3$ o-Oxybenzoesäure (Salicylsäure), Salze d. Acetyl- — (s. d.), Gerngroß-Kersasp **406**, 240ff.; inneres Ca-Salz d. — 245; spektr. Verh. d. Methylesters, Äthylesters u. der Methyläther, v. Auwers **408**, 252, 253.

m- —, Carbomethoxyverb. u. Chlorid ders., Lepsius **406**, 12.

$C_7H_8O_2$ Dimethylpyron, Einw. v. Dimethylsulfat (Pyroxoniumverb.), Baeyer-Piccard **407**, 333, 337, Red. (violettes Perchlorat, Leukokörper) 335, 346, 351 (s. $C_{14}H_{16}O_2$ u. $C_{14}H_{18}O_2$).

$C_7H_{10}O_5$ Hydrochelidonsäure, aus Kautschuk, Harries **406**, 190, 223.

$C_7H_{11}N$ α-Methyl-β-äthylpyrrol, u. Pikrat u. Bis-Pyrrol, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 37.

$C_7H_{12}O_2$ Diacetylpropan, aus Kautschuk, Harries **406**, 183, 209; aus Guttapercha, Lichtenberg **406**, 229.

1,1-Methylcyclopentancarbonsäure, Meerwein **405**, 171, Chlorid 172.

$C_7H_{14}O_2$ Heptylsäure aus Methylheptanon, u. Amid, Anilid, Wallach **408**, 190.

Digitized by Google

7 III

$C_7H_7O_2Cl$ 4-Chlor-5-methoxyphenol, v. Auwers-Pohl **405**, 277.

C_7H_8OS m-Methoxyphenylmercaptan, Darst., Fries-Engelbertz **407**, 211, Umw. in d. Thianthren 212.

$C_7H_8O_3N_4$ 3,7-Dimethyl-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäure, Alkoxyderivate, Biltz-Damm **406**, 39ff.
3,7-Dimethylharnsäure, Abkömmlinge, Biltz-Damm **406**, 22ff., Darst. 27, 34, Einw. v. Cl 29, 31, 43, 52, 54.

$C_7H_8O_4S$ m-Anisolsulfosäure, Chlorid u. Red. z. Mercaptan, Fries-Engelbertz **407**, 210, 211.

$C_7H_9O_2N$ α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure, Überf. in d. Pyrranthrachinon, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 2ff., gemischtes Essigsre.-Anhydrid 2, 11, einf. Anhydrid 13, 16, gemischtes Benzoesäure-Anhydr. 14, α'-Acetylverb. 14, Einw. v. PCl_5 u. PCl_3 4, 15, 17.

$C_7H_9O_3P$ p-Tolylphosphinsäure, Anilid, Anilidtoluid, Toluid, Piperididanilid, Michaelis **407**, 325, Anilinosäure, saures Anilinsalz 329, Toluid-äthylester 330, Methylester u. Acetylverb. des Monoanilids 331.

$C_7H_9O_6N_3$ 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure, Methylester, Biltz-Damm **406**, 80, Acetylverb. dess. 83, Äthylester 84.

$C_7H_{10}O_4N_4$ 3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure, Biltz-Damm **406**, 56, Ammonsalz 57, Spaltg. 58.

$C_7H_{10}O_5N_4$ 3,7-Dimethylharnsäureglykol, Darst., Biltz-Damm **406**, 31, Äther (s. d.) 36ff., Halbäther (s. d.) 42ff.; Abkömmlinge d. Dialkyläther 59ff.

$C_7H_{11}O_4N_3$ 1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoylamid, Biltz-Damm **406**, 99.
1-Methyl-5-äthoxyhydantoylamid, Biltz-Damm **406**, 90, 95.

$C_7H_{12}O_3N_4$ 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylamid, Biltz-Damm **406**, 87, Acetylverb. 89.

7 IV

$C_7H_6ON_2S$ 6-Methoxyphenylendiazosulfid, Fries-Engelbertz **407**, 208, Umwandl. in d. Thianthren 209.

$C_7H_7O_2NS$ 3-Nitrotolyl-4-mercaptan, Methyl-, Äthyl-, Benzyläther (s. d.), Zincke-Röse **406**, 127.

$C_7H_7O_3N_4Cl$ 3,7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäure, a. Dimethylharnsäure, Biltz-Damm **406**, 29, Einw. v. H_2O 31, Darst. a. Theobromin 32, Red. 32, 34.

$C_7H_7O_4NS$ 3-Nitrotolyl-4-sulfinsäure, Zincke-Röse **406**, 115.

$C_7H_7O_5NS$ 3-Nitrotoluol-4-sulfosäure, Chlorid, Zincke-Röse **406**, 134, Amid, Anilid 135.

$C_7H_8O_2N_2S$ 3-Nitrotolyl-4-schwefelamin, u. Acetylverb., Zincke-Röse **406**, 116, Verb. m. Benzaldehyd u. m. Aceton 117.

$C_7H_8O_3N_4Cl_2$ 3,7-Dimethylharnsäure-4,5-dichlorid, Biltz-Damm **406**, 52.

Digitized by Google

$C_7H_9O_3NS$ 3-Aminotoluol-4-sulfosäure, Zincke-Röse **406**, 111.

$C_7H_9O_4N_4Cl$ 3,7-Dimethyl-4-oxy-5-chlor-4,5-dihydroharnsäure, Biltz-Damm **406**, 54.

7 V

$C_7H_6O_2NSCl$ 3-Nitrotolyl-4-schwefelchlorid, Verh., Zincke-Röse **406**, 103ff., Darst., Umsetzgn. 110ff., Einw. v. Aminen 116, 119, v. Phenolen 124, v. Ketonen 126.

$C_7H_6O_2NSBr$ 3-Nitrotolyl-4-schwefelbromid. Zincke-Röse **406**, 111.

C_8-Gruppe.

C_8H_{10} m-Xylol, thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 155, 167.

C_8H_{12} 1,2-Dimethyl-$\Delta^{2,5}$-cyclohexadien, Meerwein **405**, 148, 150.

1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3, Eig., thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 156, 167.

C_8H_{14} Äthyl-1-cyclohexen-1, Eig., thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 156, 167.

1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen a. 2,2-Dimethylcyclohexanol-1, Meerwein **405**, 133, 149, Dibromid u. Abbau 148, Oxyd. m. Ozon 157.

Δ^1-Isopropylcyclopenten a. 2,2-Dimethylcyclohexanol-1, Meerwein **405**, 133, 154, Nitrosochlorid (Umw. in Oxim u. Keton 152) 151, Nitrolpiperidid 152, Ozonspaltg. 157.

8 II

C_8H_6O Cumaron, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 271.

$C_8H_6O_2$ Cumaranon-2, Benzalverb. u. Dibromid ders., v. Auwers-Pohl **405**, 287, 3'-Methoxy-4'-oxy- u. 3',4'-Dimethoxyverb. (Dibromid ders. 290) 288, 3',4'-Dimethoxy-α-chlorbenzalverb. 289.

C_8H_6S Thionaphthen, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 281.

C_8H_8O o-, m- u. p-Toluylaldehyd., spektrochem. Verh., v. Auwers **408**, 236, 237.

$C_8H_8O_2$ p-Homosalicylaldehyd (o-Oxy-m-toluylaldehyd). spektr. Verh. d. — u. d. Methyläthers, v. Auwers **408**, 241.

o-Methoxybenzaldehyd (Salicylaldehydmethyläther), spektr. Verh., v. Auwers **408**, 239.

m- —, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 239.

p- — (Anisaldehyd), spektr. Verh., v. Auwers **408**, 240.

o-Oxyacetophenon, spektr. Verh. d. — s u. d. Methyläthers, v. Auwers **408**, 245.

o- u. m-Toluylsäure, spektr. Verh. d. Äthylester, v. Auwers **408**, 252.

$C_8H_8O_3$ o-Methoxybenzoesäure (Salicylsäuremethyläther), opt. Verh. d. Methyl- u. d. Äthylesters, v. Auwers **408**, 253.

Digitized by Google

m- —, opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **408**, 254.
p- — (Anissäure), opt. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **408**, 254.

$C_8H_8O_4$ Säure (Schm. 111) (a. Dimethylpyron), Baeyer-Piccard **407**, 365, Äthylester 367, Phenylhydr., Semicarb., Einw. v. Pd-H_2 368.

$C_8H_8N_2$ β-Aminoindol, Madelung **405**, 87, 92, Chlorhydr., Acetylverb., Oxyd. 93.

$C_8H_{10}O$ 3,5-Xylenol, a. Δ^3-4-Methylheptendi-2,6-on, Baeyer-Piccard **407**, 341.

$C_8H_{10}O_4$ Säure (Schm. 110-112) (a. Dimethylpyron), Baeyer-Piccard **407**, 369.

$C_8H_{10}O_6$ Diacetbernsteinsäure, Konstit. u. Ozonspaltg. der Äthylester, Scheiber-Herold **405**, 310, 339.

$C_8H_{12}O$ 3,5-Dimethyl-Δ^2-cyclohexenon, Semicarbazon, Baeyer-Piccard **407**, 342, 344, Imin u. Methylimin (Pt-Salz) 343.
2-Isopropyl-Δ^2-cyclopentenon, u. Semicarb., Meerwein **405**, 152, 154.
Δ^5-Trimethylcyclopentenon-4, aus Amylennitrolacetessigester, Wallach **408**, 202ff., 206 (Semicarb.).

$C_8H_{12}O_2$ Δ^3-4-Methylheptendi-2,6-on, Konstit., Einw. v. Alkali, Baeyer-Piccard **407**, 334, 339.

$C_8H_{12}O_3$ Dimethylmethoxylpyroxoniumbase, Perchlorat (darst. Leitfähigk.), Baeyer-Piccard **407**, 333, 337, „symmetr. Enol" 339.
Säure (Schm. 187) (a. Dimethylpyron), Baeyer-Piccard **407**, 368.

$C_8H_{13}N$ α-N-Dimethyl-β-äthylpyrrol, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 39.

$C_8H_{14}O$ Isopropylbutylenketon (Isomethylheptenon), Wallach **408**, 197ff., Konstit., Red. mit Pd-H_2 198, Einw. v. CH_3MgJ u. v. C_2H_5MgJ 200.
1,1-Methylacetylcyclopentan u. Semicarb., Meerwein **405**, 172.
α-Methylheptenon, Red. m. Na + Alkoh., u. m. Pd-H_2, Wallach **408**, 185.
Trimethylcyclopentanon (aus Amylennitrolacetessigsäure), u. Oxim, Semicarb., Wallach **408**, 207, Konstit. 208.

$C_8H_{14}O_2$ 2,7-Diketooctan, Meerwein **405**, 157, Disemicarbazon 159.
γ-Isobutyrylbutyraldehyd, Disemicarb., Meerwein **405**, 160.
4-Methylheptandi-2,6-on, Verh., Baeyer-Piccard **407**, 334, innere Kondens. 341, 344, Einw. v. NH_3 u. CH_3NH_2 343, v. Hydrazinhydrat 345.
Säure aus Dibrommethylheptanon, Wallach **408**, 191, 196 (Amid).

$C_8H_{14}O_3$ γ-Isobutyrylbuttersäure, Meerwein **405**, 157, Semicarb. 160.

Digitized by Google

$C_8H_{14}N_2$ N-Amidodihydrokollidin (?), Pikrat, aus Methylheptandion, Baeyer-Piccard **407**, 345.

$C_8H_{16}O$ 1,2-Dimethylcyclohexanol-1, Meerwein **405**, 149.
2,2- — -1, Verlauf d. H_2O-Absp., Meerwein **405**, 133, 145ff., Darst. 142, Phenylurethan 145.
Isopropyl-n-butylketon, u. Semicarb., Oxim (u. Red. dess.), Wallach **408**, 198, Red. 199, Einw. v. C_2H_5MgJ 201.
1,1-Isopropylcyclopentanol, Meerwein **405**, 155, H_2O-Absp. 156.
Methylheptanon, u. Semicarb., Wallach **408**, 185, Red., Einw. v. C_2H_5MgJ 186, v. Zn + Brompropionester 188, Einw. v. Hypobromit 190, v. Br 191, 195.

$C_8H_{16}O_2$ Heptonylcarbinol, Wallach **408**, 192, Semicarb., 193, Oxim, Osazon 194, Konstit. 194.

$C_8H_{18}O$ Isopropyl-n-butylcarbinol, Wallach **408**, 199.
Methylheptanol, u. Oxyd., Wallach **408**, 185, 186.

$C_8H_{19}N$ Base aus Isopropylbutylketoxim, u. Chlorhydr., Harnstoff, Wallach **408**, 198.

8 III

$C_8H_5O_2Cl$ 5-Chlor-3-cumaranon, u. 2-Benzalverb., Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 370.

$C_8H_6ON_2$ β-Isonitrosoindol, Umwandlgn., Madelung **405**, 87, Darst. 91, Bisulfit-Verb., Red. 92.

C_8H_6OS 3-Oxythionaphthen(3-Keto-2,3-dihydrothionaphthen), Anil, Fries-Bartholomaeus **405**, 394.

$C_8H_6O_2Cl_2$ 5-Chlor-2-oxy-ω-chloracetophenon, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 369.

$C_8H_8O_2Cl_2$ Dichlorresorcindimethyläther, v. Auwers-Pohl **405**, 279.

$C_8H_9O_2Cl$ 4-Chlorresorcindimethyläther, v. Auwers-Pohl **405**, 249, 277.

$C_8H_9O_4N$ α,β-Dimethylpyrrol-α',β'-dicarbonsäure, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 31, Einw. v. Oxalsre. a. d β-Äthylestersäure 32.

C_8H_9SJ 3-Jodtolyl-4-methylsulfid, Zincke-Röse **406**, 136.

$C_8H_{10}O_4N_4$ 3,7-Dimethyl-5-methoxyisoharnsäure, Biltz-Damm **406**, 41.
Hypokaffein (1,7,9-Trimethyl-spiro-5,5-dihydantoin), Darst., Biltz-Damm **406**, 97.

$C_8H_{11}O_2N$ α-Methyl-β-äthylpyrrol-β'-carbonsäure, u. Äthylester, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 36, CO_2-Absp. 37, N-Methylverb. 38, Überf. in Pyrranthrachinon 40.

$C_8H_{11}O_6N_3$ 1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure, Methylester, Biltz-Damm **406**, 100.
1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure, Äthylester, Biltz-Damm **406**, 78, Methylester 84.

Digitized by Google

$C_8H_{11}NS$ 3-Aminotolyl-4-methylsulfid, u. Chlorhydr., Acetylverb., Zincke-Röse **406**, 135, Oxyd. zu Azoxyverb. 129, 136.

$C_8H_{12}O_5N_4$ 3,7-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure (3,7-Dimethylharnsäureglykol-methylhalbäther), Biltz-Damm **406**, 50.

1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure; Methylester, Biltz-Damm **406**, 75. Chlorhydr. dess. 70, Acetylverb. 76; Äthylester 77, Chlorhydr. dess. 72; Einw. v. NH_3 a. d. Ester 87.

$C_8H_{13}O_4N_3$ 1,3-Dimethyl-5-äthoxyhydantoylamid, Biltz-Damm **406**, 98.

$C_8H_{14}OBr_2$ Dibrommethylheptanon, Wallach **408**, 195, Einw. v. Alkali 196.

$C_8H_{14}O_3N_4$ 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylamid, Biltz-Damm **406**, 85.

$C_8H_{15}OBr$ Monobrommethylheptanon, u. Einw. v. Alkali, Wallach **408**, 192.

8 IV

$C_8H_6O_2N_2S$ 3-Nitrotolyl-4-rhodanid, Zincke-Röse **406**, 111.

$C_8H_9O_2NS$ 3-Nitrotolyl-4-methylsulfid, Darst., Zincke-Röse **406**, 130. Einw. v. Cl 127, 130, Perchlorid 131, Perbromid 132, Sulfoxyd 133, Red. 135.

$C_8H_9O_3NS$ 3-Nitrotolyl-4-methoxysulfid, Zincke-Röse **406**, 113.

3- — -4-methylsulfoxyd, Zincke-Röse **406**, 133.

$C_8H_{10}O_2N_2S$ 3-Nitrotolyl-4-schwefelmethylamin, Zincke-Röse **406**, 118.

$C_8H_{19}ON_2P$ Isobutyloxyphosphazoisobutylamin, Michaelis **407**, 300.

$C_8H_{19}N_2SP$ Isobutylsulfophosphazoisobutylamin, Michaelis **407**, 304.

$C_8H_{21}O_2N_2P$ sek. Isobutylamin-N-phosphinsäure, Äthylester, Michaelis **407**, 298, 301.

8 V

$C_8H_6O_3NSCl$ 3-Nitrochlortolyl-4-methylsulfoxyd, Zincke-Röse **406**, 131.

C_9-Gruppe.

C_9H_{14} 1-Methyl-4-äthylcyclohexadien-1,3, thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 157, 169.

C_9H_{16} Kohlenwasserst. a. Methylisopropylbutylencarbinol, Wallach **408**, 200.

9II

$C_9H_6O_3$ Cumarilsäure, spektr. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **408**, 277.

5-Methylcumarandion, 1-Phenylhydrazon, v. Auwers-Pohl **405**, 294.

6- —, 2-p-Dimethylamidoanil, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 364.

Digitized by Google

$C_9H_6O_4$ 5-Methoxycumarandion, 1-Phenylhydrazon, v. Auwers-Pohl **405**, 272.

C_9H_7N Isochinolin, Einw. v. Chlordinitronaphthalin, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 314, Dinitronaphthylat 327.

C_9H_8O 2-Methylcumaron, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 273.
4- —, Darst., spektr. Verh., v. Auwers **408**, 274.

$C_9H_8O_2$ 2-Methoxycumaron, spektr. Verh., v. Auwers **408**,275.
5-Methylcumaranon-2, Benzalverb. u. Dibromid ders., v. Auwers-Pohl **405**, 291, Brombenzalverb. 292, 1-Benzoylverb. 293.

$C_9H_8O_3$ Benzoylessigsäure, Konstit. u. Ozonspaltg. d. Esters, Scheiber-Herold **405**, 317, 332.
Formylphenylessigsäure, Konstit. u. Ozonspaltg. der Ester, Scheiber-Herold **405**, 307, 335; Isom. Formen des Äthylesters, Michael **406**, 137ff.
4-Methoxycumaranon-2, v. Auwers-Pohl **405**, 282, Benzalverb. (u. Dibromid, Dichlorid ders.) 283, 3′-Methoxy-4′-oxy- u. 3′,4′-Dimethoxy-benzalverb. (u. Trichlorderiv.) 285.
5- — -2, v. Auwers-Pohl **405**, 265, 3′,4′-Dioxybenzalverb. (u. Diacetat) 266, 3′-Methoxy-4′-oxybenzalverb. 267, 3′,4′-Dimethoxybenzal- u. Benzalverb. 268, *α*-Brombenzalverb. 270, 1-Benzoylverb. 271.

$C_9H_8O_4$ Acetylsalicylsäure, Salze, Gerngroß-Kersasp **406**, 240ff., Na- 240, K- 241, Li- 242, Mg- 243, Ca- 244, Zn- 246, Cu-, Ag-, Hg- 247, $HgCl_2$-Verb. 249, $HgCy_2$-Verb. 251, Verseifg. d. Salze 253ff.

C_9H_8S 4-Methylthionaphthen, Darst., spektr. Verh., v. Auwers **408**, 282.

$C_9H_{10}O$ o-Methylacetophenon, Darst., Semicarb., spektr. Verh., v. Auwers **408**, 241.
m- —, Darst., Semicarb., spektr. Verh., v. Auwers **408**, 242.

$C_9H_{10}O_2$ o-Aceto-p-kresol, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 247, do. des Methyläthers 248.
p-Homosalicylaldehyd-methyläther, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 241.
o-Methoxyacetophenon, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 246.
m- —, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 246.
p- —, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 247.

$C_9H_{10}O_5$ Syringasäure, Carbomethoxyverb. u. Chlorid ders., Lepsius **406**, 16, Carbäthoxyverb. u. Chlorid 17,

$C_9H_{12}O$ m-Toluylmethylcarbinol, Darst., Oxyd., spektr. Verh., v. Auwers **408**, 242.

$C_9H_{12}O_3$ Methylcyclohexen-1-on-3-äthancarbonsäure (aus Kautschuk), Phenylhydr. u. Semicarb. d. Methylesters, Harries **406**, 190, 224, Oxaminoxim-hydroxamsäure 225.

$C_9H_{14}O$ Phoron, Umsetzgn. d. Tetrabromids, Hellthaler **406**, 152, 154ff., Tetrachlorid 157.

Digitized by Google

$C_9H_{15}N$ Hämopyrrol d (Phyllopyrrol), Piloty-Stock-Dormann **406**, 343ff., 360, 362, 370, Pikrat 363.

$C_9H_{16}O_4$ Zweibas. Säure aus β-Thujamenthon, Wallach **408**, 182.

$C_9H_{18}O$ Methylisopropylbutylencarbinol, u. H_2O-Absp., Wallach **408**, 200.

9III

$C_9H_6O_2S$ 3-Oxythionaphthen-2-aldehyd, Anil, Fries-Bartholomaeus **405**, 393, Kond.-Prod. m. 3-Keto-2,3-dihydrothionaphthen 394.

$C_9H_7O_3Cl$ 4-Chlor-5-methoxycumaranon-2, v. Auwers-Pohl **405**, 276, Benzalverb. u. Dibromid 276.

C_9H_8OS 2-Methoxythionaphthen, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 282.

$C_9H_8O_3Cl_2$ 4-Chlor-5-methoxy-2-chloracetophenol, v. Auwers-Pohl **405**, 274, Acetylverb. 279.

$C_9H_9O_3Cl$ 4-Methoxy-2-chloracetophenol, v. Auwers-Pohl **405**, 281.

5-Methoxy-2-chloracetophenol, v. Auwers-Pohl **405**, 264, Benzoylverb. 271.

$C_9H_{11}O_3N$ α,β-Dimethylpyrrol-α'-acetyl-β'-carbonsäure, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 14.

$C_9H_{11}O_4N$ α-Methyl-β-äthylpyrrol-α',β'-dicarbonsäure, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 35, β'-Äthylestersäure 34.

$C_9H_{12}OCl_2$ α,α'-Dichlorphoron, Hellthaler **406**, 157.

$C_9H_{12}OBr_2$ α,α'-Dibromphoron, Hellthaler **406**, 154.

$C_9H_{12}O_4N_4$ 3,7-Dimethyl-5-äthoxyisoharnsäure, Biltz-Damm **406**, 39.

$C_9H_{13}O_2N$ α-N-Dimethyl-β-äthylpyrrol-β'-carbonsäure, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 38, Überf. in Pyrranthranol 41.

Phonopyrrolcarbonsäure a, Piloty-Stock-Dormann **406**, 343ff., 368 (Pikrat), Oxim aus — 369, Spaltg., Konstit. 370.

— b (iso-Phonopyrrolcarbonsäure), Piloty-Stock-Dormann **406**, 343ff., 371, Pikrat d. Methylest. 372.

$C_9H_{13}O_6N_3$ 1,3-Dimethyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure, Äthylester, Biltz-Damm **406**, 99.

$C_9H_{14}O_5N_4$ 3,7-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther, Biltz-Damm **406**, 37.

3,7-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure (3,7-Dimethylharnsäureglykol-äthylhalbäther), Biltz-Damm **406**, 43, Red., Oxyd., Verseif. 47, Acetylverb. 49.

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure; Äthylester, Biltz-Damm **406**, 73, Chlorhydr. dess. 66; Methylester 77, Chlorhydr. dess. 71; Einw. v. NH_3 a. d. Ester 85.

$C_9H_{15}O_4N$ Amylennitrolacetessigsäure, Methyl- u. Äthylester, Wallach **408**, 205, Spaltg. dch. Alkali 203ff., 206, Verh. geg. C_2H_5ONa 210.

Digitized by Google

9IV

$C_9H_{11}ONS$ p-Thioacetanisid, Fries-Engelbertz **407**, 207, Umwandl. in d. Thiazol 208.

$C_9H_{11}O_2NS$ 3-Nitrotolyl-4-äthylsulfid, u. Einw. v. Cl, Zincke-Röse **406**, 132, Sulfoxyd 134.

$C_9H_{11}O_3NS$ 3-Nitrotolyl-4-äthylsulfoxyd, Zincke-Röse **406**, 134.

$C_9H_{12}O_2N_2S$ 3-Nitrotolyl-4-schwefeldimethylamin, Zincke-Röse **406**, 118.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_8$ Naphthalin, thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 158, 172.

$C_{10}H_{10}$ Δ^1- u. Δ^2-Dihydronaphthalin, thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 158, 172.

$C_{10}H_{12}$ Tetrahydronaphthalin, thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 159, 172.

$C_{10}H_{16}$ Camphen, Reakt.-Mech. d. Bldg. a. Borneol, Meerwein **405**, 129ff., 137.
1-Methyl-4-isopropylcyclohexadien-1,3, thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 157, 169.

$C_{10}H_{18}$ Dekahydronaphthalin, thermochem. Unters., Roth-v. Auwers **407**, 161, 172.
Kohlenwasserstoff a. Äthylisopropylbutylencarbinol, Wallach **408**, 201.
Thujamenthen a. α-Thujamenthol, Wallach **408**, 168.
—, a. β-Thujamenthol, Wallach **408**, 174.
—, a. tert. Thujamenthol, Wallach **408**, 176, Nitrosochlorid u. Abwandlg. 177.

$C_{10}H_{20}$ Kohlenwasserst. a. Äthylisopropylbutylcarbinol, Wallach **408**, 202.
— a. Tetrahydrolinalool, Wallach **408**, 187, Konstit., Oxyd., Nitrosat 188.

10II

$C_{10}H_6N_2$ Isochinaldinsäurenitril, a. Anilinoisochinoliniumpseudocyanid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 320, 338.

$C_{10}H_8O_3$ 2-Methylcumarilsäure, spektr. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **408**, 277.
5- —, Darst. u. spektr. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **408**, 278.

$C_{10}H_8O_4$ 2-Methoxycumarilsäure, spektr. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **408**, 279.
Oxalacetophenon, Konstit. u. Ozonspaltg. d. Esters, Scheiber-Herold **405**, 320, 332.

$C_{10}H_{10}O$ 2,4-Dimethylcumaron, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 275.

$C_{10}H_{10}O_2$ 2-Äthoxycumaron, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 276.
Benzoylaceton, Konstit. u. Ozonspaltg., Scheiber-Herold **405**, 318, 332.
4-Methyl-2-methoxycumaron, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 276.

Digitized by Google

$C_{10}H_{11}N_3$ 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol, Michaelis-Schäfer **407**, 229, 233ff., Darstellung 238, 257, Salze 240, Oxyd. m. H_2O_2 241, Kondens.-Prodd. m. Aldehyden (Benzal-, p-Nitro-, o-Oxy- u. p-Methoxybenzal-Verb.) 244, 245, 4-Thionylverb. **246**, Formyl-, Acetyl-, Benzoylverb. 246—248, Harnstoff, Phenyl- u. Phenylsulfo-harnstoff 248, 249, Symm. Sulfoharnstoff 250, Diazoniumchlorid, 4-Azo-β-naphtholverb. 251, Azopyrazole (s. d.) 252ff.

$C_{10}H_{12}O$ Aceto-p-xylol, Darst., Semicarb., spektr. Verh., v. Auwers **408**, 244.
p-Propiotoluol, spektr. Verh., Semicarb., v. Auwers **408**, 243.

$C_{10}H_{12}O_2$ o-Aceto-p-kresol-methyläther, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 248.
p-Propioanisol, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 248.
o-Propio-p-kresol, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 248, do. des Methyläthers 249.

$C_{10}H_{14}O$ 2-Cyclopentylidencyclopentanon, u. Oxim, Meerwein **405**, 155.

$C_{10}H_{16}O$ Isothujon, Einheitlichkeit, Wallach **408**, 164, Red. m. Pd-H_2 170, do. des Oxims: Base (Isothujylamin ?) u. Derivv. 172; — aus tert. Thujamenthol 178; Isomerie d. beiden Thujamenthone aus — 179.

$C_{10}H_{17}N$ Hämopyrrol g, Piloty-Stock-Dormann **406**, 343ff., 361, 363, Pikrat 364.

$C_{10}H_{18}O$ Borneol, Reakt.-Mech. d. Umwandl. in Camphen, Meerwein **405**, 129ff., 137.
Cineol, Einw. v. JH: Dipentendijodid, Fromm-Fluck **405**, 176, v. J, JH (titrim. Best.): Dijodidjodhydrat 178, 179; Vork. im Galgantöl 182.
α-Thujamenthon, Wallach **408**, 163ff., Art d. Isomerie mit β- — 166, 179, Darst., Eig. 166, Oxim, Semicarb., Red. z. Menthol 167.
β- —, Wallach **408**, 163ff., Isomerie mit α- — 166, 179, Darst., Oxim, Semicarb. 170, Isoxim 171, Oxyisoxim 172, Red. 173, Red. d. Oxims 174, Beziehg. zum Isothujon 179, Oxyd. 181.

$C_{10}H_{20}O$ Äthylisopropylbutylencarbinol, u. H_2O-Absp., Wallach **408**, 201.
α-Thujamenthol, u. H_2O-Absp., Wallach **408**, 167.
β- —, Wallach **408**, 173, H_2O-Absp. 174.
tert. —, Wallach **408**, 175.

$C_{10}H_{21}N$ α-Thujamenthylamin, Derivate, Einw. v. HNO_2, Wallach **408**, 168.
β- —, u. Chlorhydrat, Acetyl-, Benzoylverb., Harnstoff, Phenyl- u. Phenylsulfo-harnstoff, Trimethylammoniumjodid, Wallach **408**, 174, Einw. v. HNO_2 175.

$C_{10}H_{22}O$ Äthylisopropylbutylcarbinol, Wallach **408**, 201, H_2O-Absp. 202.
Tetrahydrolinalool, a. Methylheptanon, Wallach **408**, 186, H_2O-Absp. 187.

Digitized by Google

10 III

$C_{10}H_6O_4S$ 2-[3-Oxythionaphthenyl]-glyoxylsäure, Fries-Bartholomaeus **405**, 391, K-Salz, Äthylester, Einw. v. Anilin 392, 393.

$C_{10}H_6O_5N_2$ 2,4-Dinitronaphthol, Acetyl- u. Benzoylverb., Zincke-Krollpfeiffer **408**, 310, 311, Isochinolinsalz 327.

$C_{10}H_7O_2N$ Isochinaldinsäure, u. Amid, Nitril, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 339.

$C_{10}H_{10}OS$ 2-Äthoxythionaphthen, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 282.

$C_{10}H_{10}N_3Cl$ 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol, Michaelis-Bressel **407**, 274ff., Darst. 275, Überg. in 4-Azopyrazol 236, 255, 278, Salze 280, Benzal- u. p-Nitrobenzalverb. 281, o-Oxy-, p-Methoxybenzalverb., Thionylverb. 282, Formyl-, Acetyl-, Benzoyl-, Benzolsulfoverb. 283, Harnstoff, Phenyl- u. Phenylthio-harnstoff 284, Einw. v. CH_3J 279, 285, Diazohydrat 286, Azoverbb. (s. d.) 287ff.

$C_{10}H_{11}ON$ Physostigmol, Zusammensetz., Konstit., Straus **406**, 332ff., Darst. 337, Methyläther 340.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ 1-Phenyl-3-methyl-dioxy-4-aminopyrazol, Michaelis-(od. $C_{10}H_9O_2N_3$?) Schäfer **407**, 241ff., Konstit. 244.

$C_{10}H_{11}O_3Cl$ Chloracetohydrochinondimethyläther v. Auwers-Pohl **405**, 281.

$C_{10}H_{13}O_5N$ Verb. a. Amylennitrolacetessigester, Wallach **408**, 211.

$C_{10}H_{15}O_2N$ Phonopyrrolcarbonsäure c (Xanthopyrrolcarbonsre.), Piloty-Stock-Dormann **406**, 343ff., 372, Pikrat. — d, Piloty-Stock-Dormann **406**, 343ff., 373, Pikrat.

$C_{10}H_{16}O_5N_4$ 3,7-Dimethyl-4-oxy-5-n-propoxy-4,5-dihydroharnsäure (3,7-Dimethylharnsäureglykol-n-propylhalbäther), Biltz-Damm **406**, 51.

$C_{10}H_{17}O_4N$ Amylennitrolmethylacetessigsäure, Äthylester, Wallach **408**, 209.

10 IV

$C_{10}H_5O_4N_2Cl$ 1,2,4-Chlordinitronaphthalin, Einw. v. Pyridin, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 285, 293; v. Isochinolin 314.

$C_{10}H_6O_4N_2S$ 2,4-Dinitronaphthylmercaptan, u. Disulfid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 297.

$C_{10}H_{11}O_3NS$ 3-Nitrotolyl-4-acetonylsulfid, Zincke-Röse **406**, 126.

$C_{10}H_{23}N_2SP$ Isoamylsulfophosphazoamylamin, Michaelis **407**, 305.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{20}$ 1,3-Diisopropylcyclopenten a. 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan, Meerwein **405**, 135, 169, Oxyd. m. Ozon 164ff.

1,2-Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexen a. 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan, Meerwein **405**, 135, 166, Oxyd. m. Ozon 164ff.

Digitized by Google

11II

$C_{11}H_{10}O_3$ 2,4-Dimethylcumarilsäure, spektr. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **408**, 279.

$C_{11}H_{10}O_4$ 2-Äthoxycumarilsäure, spektr. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **408**, 280.
Benzoylacetessigsäure, Konstit. u. Ozonspaltg. d. Esters, Scheiber-Herold **405**, 323, 330.
4-Methyl-2-methoxycumarilsäure, spektr. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **408**, 280.

$C_{11}H_{12}O_2$ 4-Methyl-2-äthoxycumaron, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 276.
γ-Phenyl-β-methylisocrotonsäure, u. Äthylester, Anschütz-Motschmann **407**, 87, Add. v. HJ u. Red. 88.

$C_{11}H_{14}O$ p-Isobutyrotoluol, Darst., spektr. Verh., v. Auwers **408**, 244.

$C_{11}H_{14}O$ Hydriertes Naphthalinketon a. Undekatrion, Semicarb., Harries **406**, 190, 214.

$C_{11}H_{14}O_2$ β-Benzyl-β-methylpropionsäure = γ-Phenyl-β-methylbuttersäure (Phenylvaleriansäure a. Diäthylcarbobenzonsäure), Konstit., Synthese, Anschütz-Motschmann **407**, 85ff., 88, Ag-Salz 88, Chlorid, Anilid 89.
p-Isobutyro-anisol, Darst., spektr. Verh., v. Auwers **408**, 250.
o- — -p-kresol, u. Methyläther, Darst. u. spektr. Verh., v. Auwers **408**, 250.
o-Propio-p-kresol-methyläther, spektr. Verh., v. Auwers **408**, 249.

$C_{11}H_{14}O_3$ β-Benzyl-β-methyl-β-oxypropionsäure (γ-Phenyl-β-methyl-β-oxybuttersäure), Äthylester, Anschütz-Motschmann **407**, 86, Überf. in d. $\Delta^{\beta,\gamma}$-Säure 87.

$C_{11}H_{18}O$ Isopropylmethylacetylcyclopenten (?), u. Semicarb., Meerwein **405**, 165.

$C_{11}H_{18}O_3$ Undekatrion, aus Kautschuk, Harries **406**, 189, 212, Trioxim, Trisemicarb. 213, innere Kondens. 189, 214.

$C_{11}H_{20}O$ 3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentan, Meerwein **405**, 160, Semicarb., Red. 162.

$C_{11}H_{20}O_3$ γ-Isobutyryl-α (od. -β)-isopropylbuttersäure, Meerwein **405**, 169.

$C_{11}H_{22}O$ 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan, Verlauf d. H_2O-Absp., Meerwein **405**, 135, 163ff., Darst. 162.

11III

$C_{11}H_9O_4Cl$ 1-Acetyl-2-oxy-4-chlor-5-methoxycumaron, v. Auwers-Pohl **405**, 279.

$C_{11}H_{18}O_5N_4$ 3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther, Biltz-Damm **406**, 36, Red. 39.

$C_{11}H_{19}O_4N$ Amylennitroläthylacetessigsäure, Äthylester, Wallach **408**, 210.

Digitized by Google

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_8S_2$ Thianthren, halbchinoide Thioniumverbb. mit konz. H_2SO_4 u. m. $FeCl_3$, Fries-Engelbertz **407**, 200, 201, 224 (s. a. Dioxy- u. Dimethoxythianthren).

$C_{12}H_{12}O_3$ Diacetylbenzoylmethan, Konstit. u. Ozonspaltg., Scheiber-Herold **405**, 325.

$C_{12}H_{12}O_4$ 4-Methyl-2-äthoxycumarilsäure, spektr. Verh. d. Äthylesters, v. Auwers **408**, 281.

$C_{12}H_{16}O_2$ o-Isobutyro-p-kresol-methyläther, Darst., spektr. Verh., v. Auwers **408**, 251.

12 III

$C_{12}H_6O_2S$ Thiophanthrenchinon, Steinkopf **407**, 98, 106, Nitrierg. 107.

$C_{12}H_8O_2S_2$ 3,7-Dioxythianthren, Darst., Fries-Engelbertz **407**, 205, 224, Monosulfoxyd 225, halbchinoide Dithionium-Verbb. 205, 226ff.: Bisulfat 226, Chlorid 227, Bromid 228; Dimethyläther s. d.

$C_{12}H_8O_3S$ o-2-Thenoylbenzoesäure, Konstit., Steinkopf **407**, 95, Darst. 99, norm. u. pseudo-Äthylester 96, 101, 103, pseudo-Amid 96, 97, 104, Oximanhydrid 105, Nitrierg., Ringschluß 106.

$C_{12}H_{10}OS$ o-Tolyl-2-thienylketon, Oxyd., Steinkopf **407**, 95, 101.

$C_{12}H_{14}N_3Cl$ 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethylamino-5-chlorpyrazol, Jodhydrat, Michaelis-Bressel **407**, 279, 285.

$C_{12}H_{21}O_4N$ Amylennitrolpropylacetessigsäure, Äthylester, Wallach **408**, 210.

12 IV

$C_{12}H_5O_4NS$ Mononitrothiophanthrenchinon, Steinkopf **407**, 107.

$C_{12}H_7O_5NS$ Mononitro-o-2-thenoylbenzoesäure, Steinkopf **407**, 106.

12 V

$C_{12}H_{10}O_2N_2Cl_2P_2$ Oxyphosphazobenzolchlorid, Michaelis **407**, 306, Phenolverb. $C_{30}H_{26}O_5N_2P_2$ 309, Einw. v. Aminen 310ff.: Anilid 310, Piperidid 311, Methylanilid 313.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{12}O_3$ Keton (Schm. 214) (a. Dimethylpyron), Baeyer-Piccard **407**, 363, Disemicarb. **364**, Oxoniumsalze 365.

13 III

$C_{13}H_{18}ON_2$ Eserolin, Methoxyl-Best., Straus **406**, 336, Abbau 337.

13 IV

$C_{13}H_{11}O_3NS$ 3-Nitrotolyl-4-phenolsulfid, u. Acetylverb., Zincke-Röse **406**, 124.

$C_{13}H_{12}O_2N_2S$ 3-Nitrotolyl-4-schwefelanilid, Zincke-Röse **406**, 119.

Digitized by Google

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}O_5$ Di-m-oxybenzoesäure, Lepsius **406**, 14, Carbomethoxyverb. u. Chlorid ders. 13.
m-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure, Lepsius **406**, 15, Carbomethoxyverb. u. Chlorid ders. 14.
p- — -m- —, Lepsius **406**, 16, Carbomethoxyverb. u. Chlorid 15.

$C_{14}H_{14}O_4$ Keton (Schm. 141) a. d. Red.-Prod. d. Dimethylpyrons, Baeyer-Piccard **407**, 357, Disemicarb. 359, Dioxim, Phenylierung 360, Einw. v. Alkali 363, Oxyd. 365.
Isom. Keton (Schm. 92—94) (a. Dimethylpyron), Baeyer-Piccard **407**, 361, Semicarb. 363.

$C_{14}H_{16}O_2$ Red.-Prod. des Dimethylpyrons, Konstit., Baeyer-Piccard **407**, 336, viol. Perchlorat 347, Einw. v. Alkali, Leukokörper 351, blaues Sulfat 356, Dehydroverb. 357, Oxyd.: Ketone $C_{14}H_{14}O_4$ 357, 361.

$C_{14}H_{18}O_2$ Red.-Prod. des Dimethylpyrons, „Leukokörper", Baeyer-Piccard **407**, 351, Oxyd. z. blauem Sulfat 356.

14 III

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ 1,2- u. 2,3-Diaminoanthrachinon, Darst., Schaarschmidt **407**, 184, Überf. in Imidazole 177, 185 ff.

$C_{14}H_{12}O_2S_2$ 3,7-Dimethoxythianthren, Darst., Fries-Engelbertz **407**, 197, 207 ff., 212, Monosulfoxyd u. Verh. dess., 198, 203, 213, Disulfoxyd 215, Disulfon 216, Spaltg. dess. 198, 217, halbchinoide Dithionium-Verbb. 199, 218 ff.: Bisulfat 218, Chlorid 221, $FeCl_3$-Verb. 223, $AlCl_3$-Verb. 224; Entmethylierg. 224.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ Tetramethylpyrranthrachinon (-pyrrindochinon), Bildg., Darst., Piloty-Wilke-Blömer **407**, 2, 9, 15 ff., Red. m. Zn + Essigsre. 6, 18, mit JH 7, 22.

$C_{14}H_{16}ON_2$ Tetramethylpyrranthranol, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 7, 18, 25.
Tetramethylpyrranthron, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 7, 20, 23, 26.

14 IV

$C_{14}H_{10}O_2S_2Br_2$ Dibrom-3,7-dimethoxythianthren, Fries-Engelbertz **407**, 212.

$C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$ 3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-disulfid, Zincke-Röse **406**, 108, Disulfoxyd 113.

$C_{14}H_{12}O_5N_2S_2$ 3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-schwefeloxyd, Zincke-Röse **406**, 112.

$C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$ 3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-disulfoxyd, Zincke-Röse **406**, 113.

$C_{14}H_{13}O_4N_3S_2$ 3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-schwefelimin, Zincke-Röse **406**, 117.

$C_{14}H_{14}O_2N_2S$ 3-Nitrotolyl-4-schwefel-methylanilid, Zincke-Röse **406**, 120.
3- — -4- — -(o- u. p-)toluid, Zincke-Röse **406**, 119.

Digitized by Google

$C_{14}H_{14}O_2N_2S_2$ 3-Nitrotolyl-3′-amidotolyl-4,4′-disulfid, Zincke-Röse **406**, 103, 109, Acetylverb., Spaltg. 109.

$C_{14}H_{16}O_2N_2S_2$ Di-[2-amido-5-methoxyphenyl]-disulfid, Fries-Engelbertz **407**, 209.

$C_{14}H_{17}ON_2J$ Dihydropyrranthrahydrochinon-jodid, Konstit., Verh., Piloty-Wilke-Blömer **407**, 7ff., Darst. 23, Überf. in Anthranol 24, in Anthron 26, Oxyd. 27.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{24}$ Sesquiterpene (zwei) a. Galgantöl, Fromm-Fluck **405**, 184, 186, Dichlorhydrat 187.

15II

$C_{15}H_{10}O_3$ Flavonol, u. Acetat, v. Auwers-Pohl **405**, 288.

$C_{15}H_{10}O_5$ Pelargonidin, Konstit., Willstätter-Bolton **408**, 24, Darst. u. Eig. d. Chlorids 54, Pseudobase 58, Spaltg. dch. Alkali 59, Spektr. 60. (Tabelle 125.)

$C_{15}H_{10}O_6$ Cyanidin, Chlorid, aus Cyanin, Willstätter-Nolan **408**, 12, Pseudobase 13, aus Idaein, Willstätter-Mallison **408**, 16, 38, Konstit. 18ff., Spaltg. dch. Alkali 40, — a. Päonidin 144. (Tabelle 125.)

$C_{15}H_{10}O_7$ Delphinidin, Konstit., Willstätter-Mieg **408**, 24, 64, Darst. a. Delphinin, Eig. d. Chlorids 77, Pseudobase 80, Spaltg. dch. Alkali 82, — aus Önidin 101, aus Myrtillidin 121, aus Malvidin 134. (Tabelle 125.)

$C_{15}H_{12}O_2$ Dibenzoylmethan, Konstit. u. Ozonspaltg., Scheiber-Herold **405**, 323, 332.

$C_{15}H_{12}O_6$ Pseudobase des Pelargonidins, Willstätter-Bolton **408**, 58.

$C_{15}H_{12}O_7$ Pseudobase des Cyanidins, Willstätter-Nolan **408**, 13.

$C_{15}H_{12}O_8$ Pseudobase des Delphinidins, Willstätter-Mieg **408**, 80.

$C_{15}H_{24}O_4$ Pentadekatetron, aus Kautschuk, Harries **406**, 189, 215, Tetroxim 216.

$C_{15}H_{26}O$ Sesquiterpenhydrat a. Galgantöl, Fromm-Fluck **405**, 187.

15III

$C_{15}H_8O_2N_2$ Anthrachinon-1,2-imidazol, Schaarschmidt **407**, 185.

— -2,3- —, Schaarschmidt **407**, 186.

1-Cyan-2-aminoanthrachinon, Schaarschmidt **405**, 116.

$C_{16}H_9O_4N$ 2-Aminoanthrachinon-1-carbonsäure, Amid, Schaarschmidt **405**, 116.

$C_{15}H_{11}O_5N_3$ 1,3-Dinitronaphthyl-4-pyridiniumhydroxyd (Chlorid s. d.), Dinitronaphthylat, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 286, 295, 310.

„Rotes Alkaliprodukt" (Aldehyd) aus Dinitronaphthylpyridiniumchlorid, Konstit., Verh., Zincke-Krollpfeiffer **408**, 287ff., Darst., Eig. 298, Einw. v.

Digitized by Google

HCl 300, v. Aceton („gelbe Verbindung" $C_{15}H_{11}O_5N_3$) 301, Einw. v. Alkoholen („olivgrüner u. gelbbrauner Körper" $C_{15}H_{11}O_5N_3$) 302, Acetylverb. 303, Benzoylverb. 304, Carbäthoxyverb. 305, Phenylhydrazinverb. 306, Oxim 307.

$C_{15}H_{12}O_4N_4$ „Ammoniakprodukt" aus Dinitronaphthylpyridiniumchlorid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 289, 309, Salze, Spaltg. 310, 311, Iminderivat 312.

$C_{15}H_{14}ON_2$ Anilinoisochinoliniumhydroxyd; Chlorid: Zincke-Krollpfeiffer **408**, 335, Einw. v. Alkali (Pseudobase u. Azoverb.) 320, 336, Pseudocyanid 321, 337.

$C_{15}H_{21}O_2N_3$ Physostigmin, Konstit., Abbau, Straus **406**, 332ff.

15IV

$C_{15}H_6O_2NBr$ 1-Cyan-2-bromanthrachinon, Umsetzung mit Aminen, Schaarschmidt **405**, 103ff., 116ff., Darst. 115.

$C_{15}H_{10}O_4N_3Cl$ 1,3-Dinitronaphthyl-4-pyridiniumchlorid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 285ff., Darst. 293, Pt-Salz, Hydrolyse 295, Einw. v. H_2S 286, 296, v. Alkali 286, 298, v. alkoh. NH_3 u. v. aliph. Aminen 289, 309.

$C_{15}H_{13}O_3NS$ 3-Nitrotolyl-4-acetophenylsulfid, Zincke-Röse **406**, 126.

$C_{15}H_{15}O_4N_3S_2$ 3,3′-Dinitrotolyl-4,4′-schwefelmethylimin, Zincke-Röse **406**, 118.

$C_{15}H_{16}O_2N_2S$ 3-Nitrotolyl-4-dimethylaminophenylsulfid, Zincke-Röse **406**, 124.

$C_{15}H_{36}ON_3P$ tert. Amylamin-N-phosphinoxyd, Michaelis **407**, 302.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_8O_4$ Oxindigo, Derivate, Spaltg., Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 346ff., Red. 354, 355, Add. v. Anilin 356, v. p-Amidodimethylanilin 357, Einw. v. HCl 360.

$C_{16}H_{10}O_4$ 3,3′-Dioxy-2,2′-biscumaron (Oxindigoweiß), Diacetylverb., Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 354.
Verbindung aus Oxindigo, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 360, Na-Salz, Acetylverb. 361, 362, Umw. in Isomeres 363.
Isomere Verbindung, aus obiger, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 363, Acetylverb.

$C_{16}H_{10}N_4$ Dehydroindigodiimin, Madelung **405**, 85.

$C_{16}H_{11}N_3$ β,β'-Imino-α,α'-diindyl, u. Acetylverb., Madelung **405**, 78.

$C_{16}H_{12}O_3$ Benzal-5-methoxycumaranon-2, v. Auwers-Pohl **405**, 268, Dibromid 269, Chlorierg. 273.
3-Methylflavonol, v. Auwers-Pohl **405**, 292, Acetat 293.

$C_{16}H_{12}O_4$ 3,3′-Dioxy-2,2′-dehydro-2,2′-biscumaran, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 355.
2-Methoxyflavonol, u. Acetylverb., v. Auwers-Pohl **405**, 284.
3- — u. Acetylverb., v. Auwers-Pohl **405**, 271.

Digitized by Google

$C_{16}H_{12}O_6$ Paeonidin, Konstit., Willstätter-Nolan **408**, 136, Darst., Eig. des Chlorids 141, Entmethylierg. 144, Spaltg. dch. Alkali 145 (Tabelle 146).

$C_{16}H_{12}O_7$ Myrtillidin, Konstit., Willstätter-Zollinger **408**, 89, Chlorid (Darst. a. Myrtillin, Eig.) 108, (— aus Althaein) 118, Spaltg. dch. Alkali, Entmethylierg. 121 (Tabelle 127).

$C_{16}H_{12}N_2$ Diindyl, Darst., Verh., Madelung **405**, 61ff., Chlorhydr. 63, Perchlorat, Azoverb. m. Nitrodiazobenzol, Tetrachlorverb. 64, Mono- u. Di-isonitrosoverb. 65, 69, 70, Red. ders. 71.

$C_{16}H_{12}N_4$ Indigodiimin, a. Diaminodiindyl, Madelung **405**, 79ff., 83, Salze 84, Oxyd. 85, Spaltg. 86, Bldg. a. Aminoindol 93.

$C_{16}H_{13}N_3$ β-Amino-α,α'-diindyl, Madelung **405**, 75, Chlorhydr., Acetylverb. 76.
β-Amino-α,β'-diindyl, Madelung **405**, 94, Acetylverb. 95.
Anilinoisochinoliniumpseudocyanid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 321, 337.

$C_{16}H_{13}N_5$ 1-Phenyl-3-methyl-4,5-phenylazimidopyrazol, Michaelis-Schäfer **407**, 269.

$C_{16}H_{14}O_3$ Desylessigsäure, Verh. geg. KOH, v. Liebig **405**, 205.

$C_{16}H_{14}O_7$ p-Oxybenzoyl-syringasäure, Lepsius **406**, 21, Carbomethoxyverb. u. Chlorid ders. 20.
Syringoyl-p-oxybenzoesäure, Lepsius **406**, 20, Carbomethoxyverb. u. Chlorid ders. 19.

$C_{16}H_{14}N_4$ β,β'-Diamino-α,α'-diindyl, Madelung **405**, 76, Chlorhydr., Urethan 77, Überf. in Indigodiimin 79, 83.
1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazol, Darst., Michaelis-Schäfer **407**, 259, Red. (Semidinumlagerung) 229, 232, 260ff., 270.

$C_{16}H_{16}N_4$ 1-— -3-— -4-amino-5-anilinopyrazol, Michaelis-Schäfer **407**, 231, 259, Salze 264, Benzal- u. o-Oxybenzalverb. 265, p-Methoxybenzal- u. Acetessigester-Verb. 266, Acetyl-, Benzoyl-Verb., Harnstoff 267, Diazo- u. Azoverbb. 268, Azimidoverb. 268.

1-Phenyl-3-methyl-4-phenylendiaminopyrazol, Michaelis-Schäfer **407**, 232, 270, Chlorhydr. 272, Acetylverb. 273.

$C_{16}H_{34}O_2$ Pinakon aus Isopropyl-n-butylketon, Wallach **408**, 199.
— aus Methylheptanon, Wallach **408**, 186.

16 III

$C_{16}H_6O_4Cl_2$ 5,5'-Dichlor-2,2'-biscumaronindigo (5,5'-Dichloroxindigo), Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 372.

$C_{16}H_8O_3S$ 2-Thionaphten-2-cumaronindigo, Fries-Bartholomaeus **405**, 373ff., 380, Red. 381, Add. v. Anilin 382.
2-— -3'-—, Fries-Bartholomaeus **405**, 389.

$C_{16}H_8N_2Cl_4$ Tetrachlordiindyl, Madelung **405**, 65.

Digitized by Google

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ 1-Cyan-2-methylaminoanthrachinon, Schaarschmidt **405**, 117.
Indigo, neue Synthesen, Madelung **405**, 58ff., Diimin u. Umwandl. s. d., Bldg. a. d. Diimin 68, Dioxim aus Diimin 86, Synth. a. Indol 90.

$C_{16}H_{10}O_2N_4$ Diisonitrosodiindyl (Dehydroindigodioxim), Madelung **405**, 70, Red. 71, 76.

$C_{16}H_{10}O_3S$ 3,3'-Dioxy-2,2'-cumaronthionaphthen, Di-acetylverb., Fries-Bartholomaeus **405**, 381.

$C_{16}H_{10}O_4S$ Verbindung aus Thionaphthencumaronindigo, Fries-Bartholomaeus **405**, 386, Chinoxalinderivat 388.

$C_{16}H_{11}ON_3$ Monoisonitrosodiindyl (Indylindolonoxim), Madelung **405**, 69, Chlorhydr. 70, Red. 71, 75, 78.

$C_{16}H_{11}O_3Cl$ Benzal-5-methoxy-4-chlorcumaranon-2, Dichlorid, v. Auwers-Pohl **405**, 273, 277.

$C_{16}H_{11}O_4Cl$ 2-Chlor-3-methoxyflavonol, v. Auwers-Pohl **405**, 250, 274, 277.

$C_{16}H_{13}N_4Cl$ 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazol, Darst., Michaelis-Schäfer **407**, 260, Red. 275.

$C_{16}H_{14}O_4N_4$ „Methylaminderivat" aus Dinitronaphthylpyridiniumchlorid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 313, Chlorhydrat.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Dimethyldiäthylpyrranthrachinon, u. Red., Piloty-Wilke-Blömer **407**, 40.
Hexamethylpyrranthrachinon, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 28, Red. 29.

$C_{16}H_{18}O_7S_2$ 2-Sulfinsäure-2'-äthoxy-5,4'-dimethoxydiphenylsulfon, Fries-Engelbertz **407**, 217.

$C_{16}H_{20}ON_2$ Dimethyldiäthylpyrranthranol, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 40.
Hexamethylpyrranthranol, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 29.

$C_{16}H_{22}O_4N_2$ Lacton der Tetramethyl-α-pyrroyl-β-pyrrolcarbonsäure mit Kryst.-Alkohol (?), Piloty-Wilke-Blömer **407**, 18.

16IV

$C_{16}H_{13}O_2N_2Cl$ 5-Chlorcumarandion-2-p-dimethylamidoanil, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 371.

$C_{16}H_{18}O_5N_2S_2$ Azoxyverb. aus 3-Aminotolyl-4-methylsulfid, Zincke-Röse **406**, 129, 136.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{18}$ Diphenylcyclopentan a. Dibenzalaceton, v. Liebig **405**, 190, 207, Tetranitroverb. 208; a. Dibenzaldibromaceton, Hellthaler **406**, 168.

17II

$C_{17}H_{14}O$ Dibenzalaceton, Überf. in Derivate des Diphenylcyclopentans, v. Liebig **405**, 188ff., Einw. v. Acetanhydr. + konz. H_2SO_4 194; Umsetz. d. Di-

Digitized by Google

u. d. Tetrahalogenide, Hellthaler **406**, 151, 158ff. (Substit.-Prodd. s. d.), Tetrachlorid 170.

$C_{17}H_{14}O_2$ Cinnamoylacetophenon, a. Dibenzalbromaceton, Hellthaler **406**, 161, Verh. 162, Bromid 163.
1,2-Diphenylcyclopenten-2-olon-3,4 (Diphenylcyclopentandion), Konstit., v. Liebig **405**, 189ff., K-Salz d. Schwefligsäureverb. d. Acetylverb. (Konstit. 192, Red. dess. 209) 196, Darst. 197, isom. Benzoylverbb. 191, 198, Acetyl-, Benzalverb. 191, 200, Acetylderiv. d. Benzalverb., Anilid 201, Einw. v. Phenylhydr. u. v. NH_2OH 202, Oxyd. 189, 203, Red. 190, 207, 209.

$C_{17}H_{14}O_3$ Dibenzoylacetylmethan, Konstit. und Ozonspaltung, Scheiber-Herold **405**, 324, 330.

$C_{17}H_{14}O_5$ 3′,4′-Dimethoxyflavonol, v. Auwers-Pohl **405**, 290.

$C_{17}H_{14}O_7$ Malvidin, Konstit., Willstätter-Mieg **408**, 122, Darst., Eig. d. Chlorids 131, Entmethylierg., Alkalischmelze 134 (Tabelle 127).
Önidin, Konstit., Willstätter-Zollinger **408**, 89, Darst. u. Eig. d. Chlorids 99ff., Spektr. 98, Umw. in Delphinidin 101, Spaltg. dch. Alkali 102 (Tab. 127).

$C_{17}H_{16}O$ Red.-Prod. (?) des 1,2-Diphenylcyclopenten-2-olons-3,4, v. Liebig **405**, 210.

17 III

$C_{17}H_{12}OCl_2$ Dibenzal-α,α'-dichloraceton, Hellthaler **406**, 171.

$C_{17}H_{12}OBr_2$ Dibenzaldibromaceton, Hellthaler **406**, 164, Red. m. JH 167, Oxyd. 168, Einw. v. Br.: „Tetrabromid" 169.

$C_{17}H_{13}OBr$ Dibenzalmonobromaceton, Hellthaler **406**, 158, Einw. v. Br: „Tribromid" 159, „Pentabromid" 160, Überf. in Cinnamoylacetophenon 161, Verh. d. Tri- u. Pentabromids 167.

$C_{17}H_{15}N_4Cl$ 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-p-toluol-5-chlorpyrazol, Darst., Red., Michaelis-Bressel **407**, 275.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ 6-Methylcumarandion-2-p-dimethylamidoanil, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 364.

$C_{17}H_{16}O_4N_4$ „Dimethylaminderivat" aus Dinitronaphthylpyridiniumchlorid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 314, Chlorhydrat.

17 IV

$C_{17}H_{13}O_3NS$ 3-Nitrotolyl-1-β-naphtholsulfid, u. Acetylverbindung, Zincke-Röse **406**, 125, 126.
3- — -4-α- —, u. Acetylverb., Zincke-Röse **406**, 125.

$C_{17}H_{14}O_2N_2S$ 3-Nitrotolyl-4-schwefel-(α- u. β-)naphthalidid, Zincke-Röse **406**, 120, 121.
α-3- — -β-aminonaphthylsulfid, Zincke-Röse **406**, 122, Acetylverb. u. Nitrotolylschwefelverb. 123.

Digitized by Google

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{12}O_4$ 6,6′-Dimethyl-2,2′-biscumaronindigo, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 365, Red. **366**, 367.

$C_{18}H_{14}O_4$ 6,6′-Dimethyl-3,3′-dioxy-2,2′-biscumaron, Di-acetylverb., Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 366. Verbindung aus Dimethylbiscumaronindigo, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 367.

$C_{18}H_{16}O_4$ 6,6′-Dimethyl-3,3′-dioxy-2,2′-dehydro-2,2′-biscumaran, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 367.

$C_{18}H_{16}O_6$ 2,3′,4′-Trimethoxyflavonol, v. Auwers-Pohl **405**, 287.

$C_{18}H_{18}O_2$ Diäthylcarbobenzonsäure, Konstit. d. Phenylvaleriansäure aus —, Anschütz-Motschmann **407**, 85, Konstit. u. Bildg. d. — 92ff.

$C_{18}H_{18}O_9$ Di-syringasäure, Lepsius **406**, 18, Carbomethoxyverb. 17.

18 III

$C_{18}H_{18}O_6N_2$ Dimethyldiäthylpyrocolldicarbonsäuere, Diäthylester, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 33, 35.

$C_{18}H_{22}O_2N_2$ Tetramethyldiäthylpyrranthrachinon, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 41, Red. 42.

$C_{18}H_{24}ON_2$ Tetramethyldiäthylpyrranthranol, Piloty-Wilke-Blömer **407**, 42.

18 IV

$C_{18}H_{20}O_2N_3P$ Hydrat des Trianilin-N-phosphinoxyds, Berichtigung, Michaelis **407**, 311.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{16}O$ Dibenzalcyclopentanon, Tetrabromid (Spaltvers.), Hellthaler **406**, 172.

$C_{19}H_{22}N_2$ Desoxycinchonin (Mono- u. Di-jodhydrat), Freund-Bredenberg **407**, 66.

$C_{19}H_{24}N_2$ Dihydrodesoxycinchonin, Freund-Bredenberg **407**, 46, 56, Salze 58ff., $SnCl_2$-Doppelsalz 61, Pt-Salz 62, Acetylverb. (Jodid u. Pt-Salz) 62, Benzoylverb. (Jodid) 64, Oxyd. m. J 65, m. HgO 67, Red. m. Na 48, 67, m. Pd-H_2 49, 70.

Iso- —, Freund-Bredenberg **407**, 54, 82, Pt-Salz 84.

$C_{19}H_{26}N_2$ Dihydrodesoxycinchotin, Freund-Bredenberg **407**, 49, 50, 70, 77, Mono- u. Dijodhydrat 72, 73, Nitrosoverb. 73, Benzoylverb. (Jodhydrate) 74, Einw. v. CH_3J 75, Perchlorat, Acetylverb. 79, Red. 80.

Tetrahydrodesoxycinchonin, Freund-Bredenberg **407**, 48, 67, Mono- u. Di-jodhydrat 68, 69, Nitrosoverb. (Chlorhydrat) 69, Red. m. Pd-H_2 81.

$C_{19}H_{28}N_2$ Hexahydrodesoxycinchonin = Tetrahydrodesoxycinchotin, Freund-Bredenberg **407**, 53, 80, Jodhydrate 80, 81.

Digitized by Google

19 III

$C_{19}H_{13}O_5N_3$ 1,3-Dinitronaphthyl-4-isochinoliniumhydroxyd (Chlorid s. d.), Nitrat, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 323, Dinitronaphthylat 315, 324.
Carbinolform (Pseudobase) des 1,3-Dinitronaphthyl-4-isochinoliniumhydroxyds, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 315, 325, Äther (Methyl-, Äthyl-, Isobutyl-), Einw. a. Acetanhydrid 327, Chlorid d. Anhydrobase 317, 328, Einw. v. Aminen 318, 331.

$C_{19}H_{16}O_3Br_2$ Dianisal-α,α'-dibromaceton, Hellthaler **406**, 171.

$C_{19}H_{22}ON_2$ Cinchonin, Hydrierung (elektrol. Red. usw.), Freund-Bredenberg **407**, 43ff., 54ff.

$C_{19}H_{24}ON_2$ Cinchotin (Dihydrocinchonin), elektrol. Red., Freund-Bredenberg **407**, 50, 77.

19 IV

$C_{19}H_{12}O_4N_3Cl$ 1,3-Dinitronaphthyl-4-isochinoliniumchlorid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 314ff., Darst. 322, Hydrolyse 315, 324, Einw. v. H_2S u. v. Alkalien (s. Pseudobase) 315, 325, Einw. v. Aminen 317, 330ff., v. Phenylhydrazin 319, 335.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{18}N_6$ 1-Phenyl-3-methyl-4-azopyrazol, Konstit., Michaelis-Schäfer **407**, 237, Darst., Verh. 236, 255, Darst. a. 4-Aminoantipyrinchlorid 256, Red. 257, Einw. v. Cl 258, v. Br 259.

$C_{20}H_{20}O_4$ Ketonalkohol, a. d. Keton $C_{14}H_{14}O_4$ (aus Dimethylpyron) mit C_6H_5MgBr, Baeyer-Piccard **407**, 360.

$C_{20}H_{20}N_6$ 1-Phenyl-3-methyl-4-hydrazopyrazol, Konstitution, Michaelis-Schäfer **407**, 237, Darst., Verh. 236, 254, Oxyd. 257.

$C_{20}H_{28}N_2$ Methyldihydrodesoxycinchotin, Jodhydrat, Freund-Bredenberg **407**, 75, Jodmethylat 76.

20 III

$C_{20}H_{16}ON_4$ 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-β-naphtholpyrazol, Michaelis-Schäfer **407**, 251.

$C_{20}H_{16}N_6Cl_2$ 1-Chlorphenyl-3-methyl-4-azopyrazol, Michaelis-Schäfer **407**, 258.
1-Phenyl-3-methyl-4-azo-5,5'-dichlorpyrazol, Michaelis-Bressel **407**, 277, 288, Monochlormethylat 289.

$C_{20}H_{16}N_6Br_2$ 1-Bromphenyl-3-methyl-4-azopyrazol, Michaelis-Schäfer **407**, 259.

$C_{20}H_{17}N_6Cl$ 1-Phenyl-3-methyl-5-monochlor-4-azopyrazol, Michaelis-Schäfer **407**, 235, 253, Red. 254.

$C_{20}H_{18}ON_6$ 1-Phenyl-3-methyl-4-azopyrazol-5-pyrazolon, Michaelis-Schäfer **407**, 235, 252.

Digitized by Google

20 IV

$C_{20}H_{10}O_8N_4S$ 2,4-Dinitronaphthylsulfid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 297.

$C_{20}H_{10}O_8N_4S_2$ 2,4-Dinitronaphthyldisulfid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 297.

$C_{20}H_{15}ON_4Cl$ 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-β-naphthol-5-chlorpyrazol, Michaelis-Bressel **407**, 287.

$C_{20}H_{17}ON_6Cl$ 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-5-pyrazolon-5'-chlorpyrazol, Michaelis-Bressel **407**, 287, Überf. in Dichlorpyrazol 277, 288.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{20}O_{11}$ Idaein (Farbstoff der Preiselbeere), Willstätter-Mallison **408**, 15ff., Gewinng. 30, Zus.-Setzg., Eig. d. Chlorids 33ff., Hydrolyse 36.

21 III

$C_{21}H_{11}O_3N$ 1-(N)-2-Anthacridon, Schaarschmidt **405**, 119.

$C_{21}H_{12}O_2N_2$ μ-β-Anthrachinonylbenzimidazol, Schaarschmidt **407**, 187.

o-Cyanphenylamino-1-anthrachinon, u. Acridon, Schaarschmidt **405**, 119.

μ-Phenyl-1,2-anthrachinonimidazol, Schaarschmidt **407**, 186.

μ- — -2,3- —, Schaarschmidt **407**, 187.

$C_{21}H_{18}O_4N_4$ Dimethylpseudoammoniumbase aus Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 318, 332, Spaltg. 334.

21 IV

$C_{21}H_{10}O_3NCl$ Acridon aus 1-Cyan-2-p-chlorphenylaminoanthrachinon, Schaarschmidt **405**, 118.

$C_{21}H_{11}O_2N_2Cl$ 1-Cyan-2-p-chlorphenylaminoanthrachinon, u. Acridon, Schaarschmidt **405**, 118.

21 V

$C_{21}H_{22}O_2N_3ClP_2$ Oxyphosphazo-p-toluoltoluidchlorid, Michaelis **407**, 314.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{22}O_{12}$ Althaein (Farbstoff d. Althaea rosea), Willstätter-Martin **408**, 110ff., Gewinng. 113, Zus., Eig. d. Chlorids 117, Hydrolyse 118.

Myrtillin (Farbstoff d. Heidelbeere), Willstätter-Zollinger **408**, 83ff., Konstit. 89, Gewinng. 103, Zus. u. Eig. d. Chlorids 106, Hydrolyse 108.

$C_{22}H_{42}O_2$ Pinakon a. 3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentan, Meerwein **405**, 163.

22 III

$C_{22}H_{15}O_4N$ 3,3'-Diketo-2-anilido-2,2'-biscumaran, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 356.

Digitized by Google

22 IV

$C_{22}H_{14}O_2N_2S$ Chinoxalin-Verbindung aus Thionaphthencumaron-indigo, Fries-Bartholomaeus **405**, 388.

$C_{22}H_{15}O_3NS$ Verbindung aus Thionaphthencumaronindigo und Anilin, Fries-Bartholomaeus **405**, 382.

$C_{22}H_{30}O_2N_4P_2$ Oxyphosphazobenzolpiperidid, Michaelis **407**, 311.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{24}O_{12}$ Önin (Farbstoff d. Weintraube), Willstätter-Zollinger **408**, 83ff., Konstit. 89, Gewinng. 90, Pikrat 92, Zus. u. Eig. d. Chlorids 93, Unterscheidg. v. ähnl. Farbst. 96, opt. Verh. 98, Hydrolyse 99 (Tabelle 126).

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{20}O_4N_2$ 3,3′-Diketo-2-p-dimethylamidoanilido-2,2′-biscumaran, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 357.

24 IV

$C_{24}H_{18}O_4N_2Cl_2$ 2-p-Dimethylamidoanilido-5,5′-dichlor-2,2′-biscumaranon, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 371.

$C_{24}H_{19}O_4N_3S_2$ 2,4-Di-3-nitrotolyl-α-aminonaphthylsulfid, Zincke-Röse **406**, 121, Acetylverb. 122.
Nitrotolylschwefelverb. des Nitrotolyl-β-aminonaphthylsulfids, Zincke-Röse **406**, 123.

$C_{24}H_{20}O_2N_2P_2$ Oxyphosphazobenzol, Michaelis **407**, 317, Verh. 324, 326, 330.

$C_{24}H_{20}O_3N_2S$ Verbindung aus Thionaphthencumaronindigo u. Amidodimethylanilin, Fries-Bartholomaeus **405**, 379, 381, Di-Na-Salz u. Di-methylverb. 383, Dibenzoylverb. 384.

$C_{24}H_{22}O_2N_4P_2$ Oxyphosphazobenzolanilid, Michaelis **407**, 310.

$C_{24}H_{34}O_2N_4P_2$ Oxyphosphazo(o- u. p-)toluolpiperidid, Michaelis **407**, 315.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{19}O_4N_5$ Phenylhydrazinverbindung aus Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 319, 335.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{24}O_4N_2$ 6,6′-Dimethyl-2-p-dimethylamidoanilido-2,2′-biscumaranon, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 364.

26 IV

$C_{26}H_{24}O_2N_2P_2$ o- u. p-Phenyloxyphosphazotoluol, Michaelis **407**, 322, 323.
p-Tolyloxyphosphazobenzol, Michaelis **407**, 321, Verh. 325, 328, 331.

Digitized by Google

$C_{26}H_{26}O_2N_4P_2$ Oxyphosphazobenzolmethylanilid, Michaelis **407**, 313.

$C_{26}H_{26}O_3N_2P_2$ Verb. (Imidophosphinsäure) a. p-Tolyloxyphosphazobenzol, Michaelis **407**, 328.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{30}O_{15}$ Pelargonin (Farbstoff d. Scharlachpelargonie), Willstätter-Bolton **408**, 42ff., Gewinng. **45**, Zus.-Setzg., Eig. d. Chlorids **48**, bas. Chlorid, freies — **51**, bas. Acetat **52**, Hydrolyse **54**, Spektr. **60**, — a. Kornblume **149**, — -Gehalt v. Pelargonien **152**, — a. Dahlie **162** (Tabelle **124**).

$C_{27}H_{30}O_{16}$ Cyanin (Rosenfarbstoff), Willstätter-Nolan **408**, 1ff.; Chlorid: Gewinnung **5**, Zusammensetz. 7ff., Identität mit d. — aus Kornblume **9**, **10**, Eig. **11**, Hydrolyse (Cyanidin) **12**, — a. Pelargonie **150**, — a. Kaktusdahlie **151**, **161**, — -Gehalt v. Kornblumen u. Dahlien **152**, **153** (Tabelle **124**).

$C_{27}H_{32}O_{16}$ Rutin (Violaquercitrin), Vork. in Viola tricolor, Willstätter-Mallison **408**, 158.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{32}O_{16}$ Päonin (Farbst. d. Päonie), Willstätter-Nolan **408**, 136ff., Gewinng. 137, Zus.-Setz., Eig. d. Chlorids 139, Hydrolyse 141 (Tabelle **146**).

28 III

$C_{28}H_{36}O_4N_2$ Ipecamin (s. a. Brechwurzel), Hesse **405**, 5, Eig., Zusammensetz. 39, Chloroplat. 40, Di-jodmethylat, Benzoylverb. 41, Farbenreaktion 46.

Psychotrin (s. a. Brechwurzel), Hesse **405**, 34, Na-Salz, Chloroplat. 37, Di- u. Monobenzoylverb. 38, 39, Farbenreaktion 46.

$C_{28}H_{38}O_4N_2$ Cephaelin (s. a. Brechwurzel), Isolierg., Hesse **405**, 4, Eig., Zusammensetz. 21ff., Salze 25, Verh. geg. JH (Norcephaelin), Di-jodmethylat 27, Di-methyliumhydroxyd, Diacetylverb. (u. Salze 28, Monoacetylverb. 30, Dibenzoylverb. u. Salze) 31, Monobenzoylverb. 33, Farbenreakt. 46.

Hydroipecamin, Hesse **405**, 42, Chloroplat. 44, Benzoylverb. 45.

28 IV

$C_{28}H_{28}O_2N_2P_2$ o- u. p-Oxyphosphazotoluol, Michaelis **407**, 323, Verh. 330.

$C_{28}H_{30}O_2N_4P_2$ Oxyphosphazo-(o- u. p-)toluol-methylanilid, Michaelis **407**, 316.

— -(o- u. p-)— -toluid, Michaelis **407**, 314.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{34}O_{17}$ Malvin (Farbstoff d. wilden Malve), Willstätter-Mieg **408**, 122ff., Gewinng. 123, Pikrat 128, Chlorid (Zus.-Setz., Eig.) 129, Hydrolyse 131 (Tabelle **126**).

Digitized by Google

29 III

$C_{29}H_{13}O_5N$ 1,2-2′,1′-Dianthrachinonacridon, Schaarschmidt **405**, 121.
1,2-2′,3′- —, Schaarschmidt **405**, 123.

$C_{29}H_{14}O_4N_2$ μ-α-Anthrachinonyl-1,2-anthrachinonimidazol, Schaarschmidt **407**, 188.
μ-α- — -2,3- —, Schaarschmidt **407**, 189.
μ-β- — -1,2- —, Schaarschmidt **407**, 190, 191, 192.
μ-β- — -2,3- —, Schaarschmidt **407**, 192, 193.
1-Cyan-2,1′-dianthrachinonylamin, u. Acridon, Schaarschmidt **405**, 120.
1- — -2,2′- —, u. Acridon, Schaarschmidt **405**, 122.

$C_{29}H_{16}O_4N_2$ μ-β-Anthrachinonyl-1,2-anthrachinondihydroimidazol, Schaarschmidt **407**, 191.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{18}O_7$ Dibenzoylverb. a. Oxindigo, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 359.

30 III

$C_{30}H_{18}O_6S$ (Dibenzoyl-)Verbindung aus Thionaphthencumaronindigo, Fries-Bartholomaeus **405**, 385.

$C_{30}H_{21}O_8N_7$ „Iminderivat“ aus Dinitronaphthylpyridiniumchlorid, Zincke-Krollpfeiffer **408**, 292, 312.

$C_{30}H_{40}O_5N_2$ Emetin (s. a. Brechwurzel), Isolierg., Hesse **405**, 4, Eig., Zusammensetz. 5ff., Salze 8ff., Verh. geg. JH (Noremetin s. a. 27) 12, Di-jodmethylat 14, Chloroplatinat dess. 15, Di-methyliumhydroxyd 16, Acetyl- u. Benzoylverb. 18, 19, Farbenreakt. 46.

30 IV

$C_{30}H_{32}O_2N_2P_2$ Phenyloxyphosphazopseudocumol, Michaelis **407**, 324.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{16}O_5N_2$ Anthrachinon-methylanthrapyridonacridon, Schaarschmidt **405**, 127.

$C_{32}H_{17}O_4N_3$ 1-Cyan-2-anthrachinonylamino-4′,1′-methyl-(N)-anthrapyridon, u. Acridon, Schaarschmidt **405**, 126.

$C_{32}H_{44}O_5N_2$ Dimethylemetin, Hesse **405**, 17, Chloroplat. 18.

32 IV

$C_{32}H_{32}O_{10}S_4Br_2$ 2′-Äthoxy-4′,5-dimethoxy-4-brom-2-disulfiddiphenylsulfon, Fries-Engelbertz **407**, 217.

C_{38}-Gruppe.

$C_{38}H_{28}O_6N_2$ Di-benzoylverb. a. Diketodimethylamidoanilidobiscumaran $C_{24}H_{20}O_4N_2$, Fries-Hasselbach-Schröder **405**, 357.

Digitized by Google

C_{41}-Gruppe.

$C_{41}H_{38}O_{21}$ Delphinin (Farbstoff d. Rittersporns), Willstätter-Mieg **408**, 61 ff., Gewinng. **66**, 68, Zus.-Setz., Eig. d. Chlorids 70, 72, Hydrolyse **63**, 75 (Tabelle 124).

C_{44}-Gruppe.

$C_{44}H_{18}O_8N_2$ Trianthrachinonacridon a. Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl-)1′,4′-diaminoanthrachinon, Schaarschmidt **405**, 126.
— a. Di-(1- — -2- — -)1′,5′- —, Schaarschmidt **405**, 124.
— a. Di-(1- — -2- — -)1′,8′- —, Schaarschmidt **405**, 125.

$C_{44}H_{20}O_6N_4$ Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl-)1′,4′-diaminoanthrachinon, u. Acridon, Schaarschmidt **405**, 125.
Di-(1- — -2- — -)1′,5′- —, und Acridon, Schaarschmidt **405**, 123.
Di-(1- — -2- — -)1′,8′- —, und Acridon, Schaarschmidt **405**, 124.

Autorenregister.

A.

Anschütz (Richard) u. Motschmann (Oskar), Zur Kenntnis der Diäthylcarbobenzonsäure **407**, 84.

Auwers (K.v.), Spektrochemische Untersuchungen **408**, 212.
I. Zur Spektrochemie der Benzolderivate **408**, 214.
II. Zur Spektrochemie der heterocyclischen Verbindungen **408**, 255.

— u. Pohl (P.), Über die Umwandlung von Benzalcumaranonen in Flavonole **405**, 243.

— u. Roth, vgl. b. Roth u. v. Auwers.

B.

Baeyer (Adolf) u. Piccard (Jean), Untersuchungen über das Dimethylpyron **407**, 332.

Bartholomäus (E.) u. Fries, vgl. b. Fries u. Bartholomäus.

Biltz (Heinrich) u. Damm (Paul), Abkömmlinge der 3,7-Dimethylharnsäure **406**, 22.

— u. —, Abkömmlinge der 3,7-Dimethylharnsäureglykoldialkyläther **406**, 59.

Blömer (Alfred), Piloty u. Wilke, vgl. b. Piloty, Wilke u. Blömer.

Bolton (Elmer K.) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Bolton.

Borsche (W.) u. Rantscheff (D.), Über 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol **406**, 101.

Bredenberg (J. A. W.) u. Freund, vgl. b. Freund u. Bredenberg.

Digitized by Google

Bressel (Hans) u. Michaelis, vgl. b. Michaelis u. Bressel.

D.

Damm (Paul) u. Biltz, vgl. b. Biltz u. Damm.

Dormann (E.), Piloty u. Stock, vgl. b. Piloty, Stock u. Dormann.

E.

Engelbertz (E.) u. Fries, vgl. b. Fries u. Engelbertz.

F.

Fischer (Emil) u. Grävenitz (Richard von), Über Verwandlungen der d-α-Aminomethyläthylessigsäure **406**, 1.

Fluck (Hermann) u. Fromm, vgl. b. Fromm u. Fluck.

Freund (Martin) u. Bredenberg (J. A. W.), Über die Hydrierung des Cinchonins **407**, 43.

Fries (K.), Hasselbach (A.) u. Schröder (L.), Zur Kenntnis des Oxindigos **405**, 346.

— u. Bartholomäus (E.), Zur Kenntnis des 2-Thionaphthen-2-cumaronindigos **405**, 373.

— u. Engelbertz (E.), Zur Kenntnis des Thianthrens. [Zweite Mitteilung.] **407**, 194.

Fromm (Emil) u. Fluck (Hermann), Jodhaltige Abkömmlinge des Cineols **405**, 175.

— u. —, Über das Galgantöl **405**, 181.

G.

Gerngroß (O.) u. Kersasp (Hormaz), Über Salze der Acetylsalicylsäure **406**, 240.

Grävenitz (Richard v.) u. Fischer, vgl. b. Fischer u. v. Grävenitz.

H.

Harries (C.), Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kautschuks und verwandter Verbindungen **406**, 173.

Hasselbach (A.), Fries u. Schröder, vgl. b. Fries, Hasselbach u. Schröder.

Hellthaler (Theodor), α-Chlor- und -Brom-Substitutionsprodd. α,α'-ungesättigter Ketone **406**, 151.

Herold (Paul) u. Scheiber, vgl. b. Scheiber u. Herold.

Hesse (O.), Beitrag zur Kenntnis der Alkaloide der echten Brechwurzel **405**, 1.

K.

Kersasp (Hormaz) u. Gerngroß, vgl. b. Gerngroß u. Kersasp.

Krollpfeiffer (Fr.) u. Zincke, vgl. b. Zincke u. Krollpfeiffer.

L.

Lepsius (Richard), Über einige Didepside der Oxybenzoesäuren und der Syringasäure **406**, 11.

Leu (H.) u. Schaarschmidt, vgl. b. Schaarschmidt u. Leu.

Lichtenberg (Otto), Beiträge zur Kenntnis der Umwandlungsprodukte der Hydrohalogenkautschukarten und über ihre thermische Dissoziation **406**, 227.

Liebig (H. J. v.), Überführung des Dibenzalacetons in Derivate des Diphenylcyclopentans **405**, 188.

M.

Madelung (W.), Über neue Indigo-Synthesen **405**, 58.

Mallison (Heinrich) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Mallison.

Martin (Karl) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Martin.

Meerwein (Hans), Über den Reaktionsmechanismus der Um-

Digitized by Google

wandlung von Borneol in Camphen. [Dritte Mitteilung über Pinacolinumlagerungen.] **405**, 129.

Michael (Arthur), Über die Zahl der Isomeren bei merotropen und desmotropen Verbindungen. (Sechste Abhandlung.) Die isomeren Formen des Formylphenylessigesters **406**, 137.

Michaelis (A.) u. Schäfer (Arthur), Über das 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol u. über Semidinumlagerungen in der Pyrazolreihe **407**, 229.

— u. Bressel (Hans), Über das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol und dessen Derivate **407**, 274.

—, Über die organischen Verbindungen des Phosphors mit dem Stickstoff. [Zweite Abhandlung.] **407**, 290.

Mieg (Walter) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Mieg.

Motschmann (Oskar) u. Anschütz, vgl. b. Anschütz u. Motschmann.

N.

Nolan (Thomas J.) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Nolan.

P.

Piccard (Jean) u. Baeyer, vgl. b. Baeyer u. Piccard.

Piloty (O.), Stock (J.) u. Dormann (E.), Über die Konstitution des Blutfarbstoffs. Über das Hämopyrrol und die Phonopyrrolcarbonsäuren **406**, 342.

—, Wilke (Karl) u. Blömer (Alfred), Über Pyrranthrachinone (Pyrrindochinone) **407**, 1.

Pohl (P.) u. v. Auwers, vgl. b. v. Auwers u. Pohl.

R.

Rantscheff (D.) u. Borsche, vgl. b. Borsche u. Rantscheff.

Röse (H.) u. Zincke, vgl. b. Zincke u. Röse.

Roth (W. A.) u. Auwers (K. v.), Thermochemische Untersuchungen **407**, 109.

I. Roth (W. A.), Zur Arbeit mit d. Verbrennungsbombe **407**, 112.

II. — u. Wallasch (H.), Zur Verbrennung flüchtig. Substanzen in der calorimetrischen Bombe **407**, 134.

III. — u. Auwers (K. v.), Über die Verbrennungswärmen aromatisch. Kohlenwasserstoffe u. deren Hydrierungsprodukte **407**, 145.

S.

Schaarschmidt (Alfred), Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone, I **405**, 95.

— u. Leu (H.), Über Imidazole in der Anthrachinonreihe **407**, 176.

Schäfer (Arthur) u. Michaelis, vgl. v. Michaelis u. Schäfer.

Scheiber (Johannes) u. Herold (Paul), Über die Konstitutionsbestimmung v. Enolen **405**, 295.

Schröder (L.), Fries u. Hasselbach, vgl. b. Fries, Hasselbach u. Schröder.

Steinkopf (Wilhelm), Studien in der Thiophenreihe: Über die Kondensation von Thiophen mit Phthalsäureanhydrid **407**, 94.

Stock (J.), Piloty u. Dormann, vgl. b. Piloty, Stock u. Dormann.

Straus (Fritz), Über Physostigmin. [Zweite vorläufige Mitteilung.] **406**, 332.

W.

Wallach (O.), Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. [Abh. CXVII.] Über Isomerien in der Thujamenthon-Reihe **408**, 163.

— [Abh. CXVIII.] Abwandlungsprodukte aus Methylheptanon

Digitized by Google

und verwandten Verbindungen **408**, 183.

Wallach (O.), [Abh. CXIX.] Über die Abwandlung von Trimethyläthylen in Trimethylcyclopentenon **408**, 202.

Wallasch (H.) u. Roth, vgl. b. Roth u. Wallasch.

Werner (A.), Über Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure. Erste Mitteilung: Über Monooxaloverbindungen. [Mitarbeiter: Bindschedler (E.), Blatter (E.), Sackur (Ch.), Schwarz (H.) u. Surber (H.)] **405**, 212.

—, Über Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure. Zweite Mitteilung: Über Dioxaloverbindungen. **406**, 261.

Wilke (Karl), Piloty u. Blömer, vgl. b. Piloty, Wilke u. Blömer.

Willstätter (Richard), Untersuchungen über die Anthocyane **408**, 1 ff.

II. — u. Nolan (Thomas J.), Über den Farbstoff der Rose **408**, 1.

III. — u. Mallison (Heinrich), Über den Farbstoff der Preiselbeere **408**, 15.

IV. — u. Bolton (Elmer K.), Über den Farbstoff der Scharlachpelargonie **408**, 42.

V. — u. Mieg (Walter), Über ein Anthocyan des Rittersporns **408**, 61.

VI. Willstätter u. Zollinger (Ernst H.), Über die Farbstoffe der Weintraube und der Heidelbeere **408**, 83.

VII. — u. Martin (Karl), Über den Farbstoff der Althaea rosea **408**, 110.

VIII. — u. Mieg (Walter), Über den Farbstoff der wilden Malve **408**, 122.

IX. — u. Nolan (Thomas J.), Über den Farbstoff der Päonie **408**, 136.

X. — u. Mallison (Heinrich), Über Variationen der Blütenfarben **408**, 147.

Z.

Zincke (Th.), Über Arylschwefelchloride **406**, 103.

— u. Röse (H.), Über 3-Nitrotolyl-4-schwefelchlorid. [Dritte Mitteilung.] **406**, 103.

— u. —, Über 3-Nitrotolyl-4-mercaptan **406**, 127.

— u. Krollpfeiffer (Fr.), Über Dinitronaphthylpyridiniumchlorid und Umwandlungsprodukte **408**, 285.

— u. —, Über Dinitronaphthylchinoliniumchlorid u. Umwandlungsprodukte **408**, 314.

Zollinger (Ernst H.) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Zollinger.

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google